CHEMISCHES

CENTRAL-BLATT.

REPERTORIUM

FÜR

REINE, PHARMACEUTISCHE, PHYSIOLOGISCHE UND TECHNISCHE CHEMIE.

DRITTE FOLGE. III. JAHRGANG.

NEBST SYSTEMATISCHER INHALTS-UEBERSICHT, SACH- UND AUTORENREGISTER.

LEIPZIG,
VERLAG VON LEOPOLD VOSS.
1872.

Systematisches Register.

I. Allgemeines und Physikalisches.

Gase.

Flüssigkeiten (Lösungen).

Wärme.

Elektricität.

Licht.

Apparate.

II. Allgemeine Chemie.

III. Anorganische Chemie.

Allgemeines.

Metalloide.

Sauerstoff.

Schwefel.

Selen.

Tellur.

Chlor.

Jod.

Brom.

Fluor.

Stickstoff.

Phosphor.

Arsen.

Antimon.

Kohlenstoff.

Bor.

Silicium.

Zink.

Mangan.

Indium.

Nickel.

Uran.

Zinn.

Gold.

Platin.

Palladium.

Blei.

Silber.

Quecksilber.

Kupfer.

Wismuth.

Molybdän.

Wolfram.

Säuren.

Aldehyde.

Ketone.

Mercaptane.

Metallorganische.

Amine.

Amide.

Kohlenhydrate.

Phenole.

Alkohole.

Aether.

Säuren.

Aldehyde u. Ketone.

Amine.

Amide.

Chinone.

Indiggruppe.

Camphergruppe.

Metallorganische.

Glykoside.

Organische Basen, Eiweisskörper u. weniger bekannte Verbindungen.

Pflanzenchemie.

Pflanzenbestandtheile.

Pflanzenphysiologie.

Agriculturchemie.

Thierchemie.

Bestandtheile des Thierkörpers.

Thierphysiologie.

Medicinische Chemie.

Hygieine.

Pharmaceutische Chemie.

VI. Mineralogische und Geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Allgemeines.

Krystallographisches.

Specielle Mineralogie.

Geologische Chemie.

Allgemeines.

Gesteine.

Wasser.

Luft, Gase etc.

Meteoriten.

VII. Analytische Chemie.

Allgemeines, Reagentien, Apparate.

Allgemeines.

Elementar-, Gas- u. Wasseranalyse.

Analyse anorganischer Verbindungen.

Metalloide.

Metalle.

Analyse organischer Verbindungen.

Allgemeines.

Technische Analyse.

VIII. Technische Chemie.

Allgemeines, Apparate, Maschinen.

Metalloide.

Alkalien, Salze, Glas.

Metallurgie.

Allgemeines.

Eisen.

Zink.

Blei.

Kupfer.

Silber, Gold.

Legirungen.

Verarbeitung der Metalle.

Thonwaaren, Baumaterialien, Kitte.

Cämente.

Baumaterialien.

Zuckerfabrication.

Producte der Gährung.

Branntweinbrennerei.

Weinbereitung.

Bierbrauerei.

Nahrungsmittel.

Färberei.

Allgemeines, Beizmittel.

Theerfarbstoffe.

Pflanzen- u. Thierfarbstoffe.

Verschiedene Farbstoffe.

Mineralische Farbstoffe.

Anstrichfarben, Lacke.

Photographie.

Brennmaterialien.

Kohlen.

Kohlenproducte.

Heizung.

Beleuchtung,

Gasfabrication.

Leuchtstoffe.

Zünd- u. Sprengstoffe.

Statistische Notizen.

№ 1. Chemisches 3. Januar 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Ch. St. Claire-Deville, Ueber den *frühzeitigen Frost des Jahres 1871.* Zusammenstellung von Temperaturbeobachtungen aus verschiedenen Gegenden Mittel- u. Südeuropas im November 1871. (C. r. **73**. 1296 und 1348.)

Th. Springmühl, Die *Luftschifffahrt* auf ihrem heutigen Standpunkte. (Polyt. Journ. **202**. 321.)

Jul. Thomsen weist verschiedene *Irrthümer* nach, die in der Abhandlung von St. Claire-Deville und Hautefeuille über den Chlorstickstoff (C. r. **69**. 150) vorkommen, und beweist dadurch, was er schon früher wiederholt behauptet hatte, dass das *Quecksilbercalorimeter für genaue calorimetrische Bestimmungen unbrauchbar ist* und dass die Resultate, welche mit diesem Calorimeter erreicht sind, nur ein sehr geringes Zutrauen verdienen. (Ber. Chem. Ges. **4**. 922.)

Merget hat Versuche über die *Diffusion der Quecksilberdämpfe* angestellt u. gefunden, dass die Verdunstung des Quecksilbers bei allen Temperaturen, selbst noch unterhalb —44°, von Statten geht, und dass die Dämpfe ein sehr bedeutendes Diffusionsvermögen besitzen. (C. r. **73**. 1356.)

2. Allgemeine Chemie.

Mendelejeff sprach sich auf der russischen Naturforscher-Versammlung zu Kiew dahin aus, dass das *Krystallwasser* nicht strenge vom Hydratwasser getrennt werden könne. Die Bindung des ersteren werde wie die des letzteren durch das Grenzgesetz geregelt und stehe in Abhängigkeit von dem Wassergehalte der wahren Hydrate. (Ber. Ch. Ges. **4**. 931.)

Mendelejeff wies auf der russischen Naturforscher-Versammlung zu Kiew darauf hin, dass man an den Chlorverbindungen der Elemente leicht erkennen könne, dass das *spec. Vol.* einer Verbindung nicht gleich sei der Summe der spec. Volume der Bestandtheile. Das spec. Volum der meisten Chlorverbindungen sei nahezu gleich n.27 (spec. Volum des Chlors = 27), wenn die Formel der Verbindung RCl_n sei, wo R ein Element bezeichnet. Das spec. Volum von $TiCl_4$ z. B. sei = 108. (Ber. Chem. Ges. **4**. 931.)

Markownikoff discutirte auf der russischen Naturforscher-Versammlung zu Kiew die Frage über die *Molecularverbindungen.* Aus einer allgemeinen Uebersicht des Verhaltens der chemischen Körper zog er den Schluss, dass das Zerfallen einzelner bei erhöhter Temperatur keinen Grund abgebe, dieselben als Molecularverbindungen in eine besondere Gruppe abzutrennen. Jeder Körper ist nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen beständig. Eine Grenze zu ziehen zwischen physikalischen und chemischen Veränderungen ist nicht möglich. Es folge hieraus, dass die Atomigkeit der Elemente keine beständige sei, sondern je nach den Bedingungen in weiten Grenzen variiren könne. Eine solche Vorstellung über die Atomigkeit zerstöre die Grundlagen der modernen Structurtheorie, verbin-

dere jedoch nicht, sich der früheren Vorstellungen für eine gewisse Sphäre chemischer Erscheinungen zu bedienen. Hierzu bemerkt der Referent über die Verhandlungen der Versammlung, **v. Richter**, dass nach seiner Ansicht durch die Annahme der wechselnden Atomigkeit der Elemente die Grundlagen der Constitutionstheorie nicht aufgehoben, sondern nur erweitert werden. (Ber. Chem. Ges. **4**. 931.)

N. Beketoff theilt auf der russischen Naturforscher-Versammlung zu Kiew einige in Gemeinschaft mit Czernay angestellte Untersuchungen mit über die *Dissociation* von H_2S und H_2Se. Jenes zeigt bei 440° (Siedepunkt des Schwefels) erst Spuren von Dissociation, welche bei der Temperatur des erweichenden Glases 7 p. c. beträgt. Reiner H_2Se zeigte bei dem Siedepunkte des Schwefels eine Dissociation von 47 p. c. Es folgt hieraus, dass bei den Wasserstoffverbindungen $H_2\Theta$, H_2S, H_2Se die Dissociation um so eher eintritt, und um so grösser ist, als das Moleculargewicht zunimmt. (Ber. Chem. Ges. **4**. 933.)

N. Beketoff machte auf der russischen Naturforscher-Versammlung zu Kiew auf einige Thatsachen aufmerksam, die der *Atomigkeit* des Chlors und Fluors widersprechen. (Ber. Chem. Ges. **4**. 933.)

Butlerow wies auf der Naturforscher-Versammlung zu Kiew an den Oxydationsproducten der *tertiären Molecüle* die Gesetzmässigkeit nach, dass ein Alkoholradical in Verbindung mit dem die drei Radicale zusammenhaltenden Kohlenstoffatom bleibt, und zwar das kleinste Radical, falls dieselben nicht gleich sind. Dasselbe oxydirt sich zu einer Säure, und die beiden anderen Radicale oxydiren sich jedes für sich und geben, falls sie primär waren, ebenfalls Säuren mit dem nämlichen Kohlenstoffgehalte. Früher glaubte B. gefunden zu haben, dass sich bei der Oxydation des Trimethylcarbinols neben Essigsäure Propionsäure bilde, was der gegebenen Gesetzmässigkeit widersprechen würde. Jetzt hat er, nachdem der Versuch in grösserem Maasstabe wiederholt worden ist, gefunden, dass dabei nicht Propionsäure, sondern Isobuttersäure auftritt. (Ber. Chem. Ges. **4**. 931.)

M. Ballo demonstrirt durch einen Vorlesungsversuch das *Tönen der reciproken Flammen*. Man verschliesst das weitere Ende eines Petroleumlampencylinders mit einem durchbohrten Korke und leitet Leuchtgas ein, welches man beim Ausströmen aus der engeren Mündung anzündet. Dann führt man von letzterer Seite her durch eine ausgezogene Glasröhre Sauerstoff oder Luft in das Innere des Cylinders und erhält eine umgekehrte Flamme, welche bei passender Stellung und Weite der Röhre tönt. (Ber. Chem. Ges. **4**. 906.)

3. Anorganische Chemie.

Heinr. Baumhauer fand den Erstarrungspunkt des Broms bei 24,5°. Das feste Brom bildet nicht etwa eine bleigraue, sondern eine rothbraune krystallinische Masse. Die Angabe, der Erstarrungspunkt liege bei —7,3°, rührt wahrscheinlich von der Anwendung eines nicht trocknen Productes her, da die Gegenwart von Wasser durch Bildung von Bromhydrat den Erstarrungspunkt bedeutend erhöht. (Ber. Chem. Ges. **4**. 927.)

P. P. Dehérain hat Versuche über die *Oxydation des atmosphärischen Stickstoffes* während der langsamen Verbrennung organischer Substanzen ausgeführt. In einen Kolben mit langem, zu einer Spitze ausgezogenem Halse brachte man ein abgemessenes Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff, und darnach eine Mischung der betreffenden organischen Substanz (Traubenzucker, Huminsäure, faules Holz etc.) mit Wasser und Ammoniak oder Kali. Der Kolben wurde rasch verschlossen und eine Zeit lang auf dem Wasserbade erhitzt, dann umgekehrt in Wasser getaucht und die Spitze abgebrochen. Der Sauerstoff war immer vollständig verschwunden und nach der völligen Absorption der Kohlensäure zeigte sich auch in allen Fällen der Stickstoffgehalt beträchtlich vermindert. Der Verlust betrug bei den verschiedenen Versuchen zwischen 3,6 und 21,5 p. c. der angewandten Menge. Der Vf. zieht hieraus Schlüsse auf die Vorgänge im *Ackerboden*, da in diesem alle Bedingungen zum Eintritte eines gleichen Vorganges gegeben seien. (C. r. **73**. 1352.)

Dubrunfaut, Ueber die *Verbrennlichkeit der Kohle*. Als der Vf. die bekannten Versuche zur Erzeugung *rother Dämpfe* mittels des elektrischen Funkens in Luft wiederholte, beobachtete er, dass sich jene in trockner Luft nur in geringer Menge, in feuchter Luft dagegen reichlich bilden. Das Gleiche gilt von der Bildung von *Ammoniak* unter Anwendung eines Gemenges von Wasserstoff und Stickstoff. — Zuckerkohle, welche, mit Kupferoxyd gemengt, beim Erhitzen unter den gewöhnlichen Bedingungen der Elementaranalyse nicht verbrennt, verbrennt leicht und vollständig, wenn man unter den gleichen Umständen einen Strom überhitzten Wasserdampfes oder mit Wasser gesättigter atmosphärischer Luft darüber leitet. Nach des Vf.'s Versuchen scheint die Kohle überhaupt nur unter der Einwirkung von Wasserdampf verbrennen zu können, mit welchem sie Wasserstoff u. Kohlenoxydgas giebt. Gleichwohl brennt die Kohle leicht und mit grosser Energie in Sauerstoff, den man für trocken und rein hält. Sollte man hiernach nicht behaupten dürfen, dass die Kohle in vollkommen trocknem Sauerstoffe unverbrennlich sein müsste? Dieses könnte paradox scheinen, wenn es nicht mit Nothwendigkeit aus des Vf.'s Versuchen folgte. [Im Originale, welches als Auszug bezeichnet ist, sind keinerlei Versuche beschrieben.] (C. r. **73**. 1395.)

4. Organische Chemie.

Anna Wolkow berichtete auf der Naturforscher-Versammlung zu Kiew, dass die *säureartigen Amide*, von denen sie noch mehrere dargestellt hat, mit PCl_5 Chloranhydride geben, z. B. $N(C_7H_7SO_2)(C_7H_5)Cl$. Ueber die Natur dieser Chloranhydride konnte noch nicht entschieden werden; sie sind jedoch nicht als Verbindungen von Nitrilen mit Säurechloranhydriden zu betrachten (z. B. $C_7H_5N.C_7H_7SO_2Cl$), da sie aus diesen Componenten, sowie auch durch Einwirkung von $C_7H_5O.NH_2$ auf $C_7H_7.SO_2Cl$ nicht erhalten werden können. Mit kohlensaurem Ammoniak erhitzt, geben diese Chloranhydride NH_2-Verbindungen, $[N(X)(X^1)]NH_2$. (Ber. Chem. Ges. **4.** 933.)

a. Reihe der fetten Körper.

C. Friedel u. R. de Silva haben ihre Untersuchungen über die Körper aus der Reihe C_3 (C.-Bl. 1871. 710) fortgesetzt, indem sie *Chlor auf Isopropylchlorür* einwirken liessen. Letzteres wurde dargestellt, indem man Isopropyljodür mit überschüssigem Quecksilberchlorid im geschlossenen Gefässe mehrere Stunden lang im Wasserbade erhitzte; man erhielt sehr reines, bei 36° siedendes Chlorür. Das Jodür seinerseits war zum Theil aus Glycerin, zum Theil aus Isopropylalkohol, der durch die Einwirkung von Natriumamalgam auf Aceton erhalten worden war, dargestellt worden. Beide ergaben die gleichen Resultate. Das Isopropylchlorür wurde im Sonnenlichte mit Chlor behandelt, wobei man den Kolben, in dem die Einwirkung von Statten ging, mit Eis kühlte. Mit dem Ballon waren 2 Condensationsgefässe verbunden, bestimmt, das durch die Salzsäure fortgerissene Chlorür zu verdichten; die Salzsäure selbst wurde schliesslich durch Wasser absorbirt. Aus dem Producte wurden durch Fractioniren zwei Körper isolirt, von denen der eine bei 70°, der andere bei 96° siedete. Diese bildeten die Hauptmasse, während das zwischen beiden liegende Product in weit geringerer Menge entstanden war, ebenso die höher siedenden Producte. Die genannten beiden Körper hatten nach der Analyse die gleiche Zusammensetzung $C_3H_6Cl_2$, und aus einer Vergleichung ihrer spec. Gewichte ergab sich, dass der bei 70° siedende *Methylchloracetol* und der bei 96° siedende *Propylenchlorür* war:

	Methylchloracetol	Product b. 70° siedend	Differenz
Dichte bei 0°	1,1058	1,1125	+ 0,0067
Dichte bei 25°	1,0744	1,0818	+ 0,0074

	Propylenchlorür	Product bei 96° siedend	Differenz
Dichte bei 0°	1,184	1,182	— 0,002
Dichte bei 25°	1,155	1,153	— 0,002

Dasselbe wurde übrigens noch durch das Verhalten zu benzoësaurem Silber dargethan. Dieses Salz, mit Monochloracetol bei Gegenwart von Aether einige Tage lang auf 100° erhitzt, liefert, wie sich die Vff. direct überzeugt haben, das Benzoat $CH_3CO(C_7H_5O_2)_2CH_3$, welches Oppenheim durch Einwirkung des Chlorpropylenjodhydrats auf dasselbe Salz erhalten hat (C.-Bl. 1867. 1049). Dieser Benzoësäureäther ist leicht erkennbar und krystallisirt in schönen Oktaëdern des klinorhombischen Systems. Andererseits erhitzten die Vf. je 5 Grm. der beiden flüssigen Producte von der Behandlung des Isopropylchlorürs mit Chlor mehrere Tage lang mit benzoësaurem Silber auf 100°, wuschen die ätherischen Flüssigkeiten mit verdünntem Kali, um etwas freie Benzoësäure zu entfernen und dampften den Aether ab. Die eine der Röhren lieferte eine reichliche Menge Benzoat in schönen klinorhombischen Krystallen. Die andere hinterliess nur eine Spur Benzoësäure, und der grösste Theil des Chlorürs fand sich in der ätherischen Flüssigkeit wieder. Wenn sich benzoësaures Propylen in wahrnehmbarer Menge gebildet hätte, so würde sich dies in Form einer zähen, bei sehr hoher Temperatur siedenden Flüssigkeit gefunden haben, und nicht, wie Mayer (C.-Bl. 1865. 304) angiebt, in schönen, mit dem benzoësauren Aethylen von Wurtz isomorphen Krystallen. Die Vff. haben dies durch mehrere Versuche dargethan, welche sie in der Absicht ausführten, um sich zu überzeugen, ob, wie Linnemann angegeben, bei der Behandlung von Isopropylbromür mit Brom Propylenbromür und nicht dessen Isomeres entsteht, welches man durch Einwirkung von Phosphorsuperbromid auf Aceton erhält. Sie fanden, dass das entstandene Bromür bei 143° siedet und mit benzoësaurem Silber eine zähe, bei (unter 12—14 Mm. Druck) 240° siedende Flüssigkeit liefert, welche die Zusammensetzung des Propylendibenzoats besitzt, $C_3H_4(C_7H_5O_2)_2$. Diese Flüssigkeit krystallisirt nicht, wenn man kleine Krystalle von Acetonbenzoat (? Mayer) hineinwirft. Es liegt sonach kein Fall von Uebersättigung oder vielmehr Ueberschmelzung vor, sondern einfach eine unkrystallisirbare Flüssigkeit, welche auch durch eine Kältemischung von Schnee und Salz nicht zum Erstarren gebracht werden kann. Als die Vff. den Versuch mit einer grossen Menge Propylenbromür, welches aus reinem Propylen aus Allyljodür dargestellt war, wiederholten,

erhielten sie durchaus übereinstimmende Resultate. Es ist wahrscheinlich, dass das Propylenbromür von Mayer, dargestellt durch Zersetzung von Amylalkohol, eine geringe Menge von Aethylenbromür beigemischt enthielt und dass letzteres Krystalle von Aethylenbenzoat gegeben hat. Es ist übrigens gar nicht überraschend, dass zwei Körper von so verschiedener Constitution, wie das

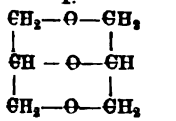
Aethylenbenzoat		Propylenbenzoat
$CH_2(C_7H_5O_2)$		$CH_2(C_7H_5O_2)$
|		|
$CH_2(C_7H_5O_2)$	und	$CH(C_7H_5O_2)$
		|
		CH_3

nicht isomorph sind. — Es geht aus diesen Untersuchungen hervor, dass durch vorsichtige Einwirkung von Chlor auf Isopropylchlorür im Sonnenlichte zwei isomere Körper entstehen: Propylenchlorür und Methylchloracetol. Die Menge des letzteren ist überwiegend, obgleich nach den Versuchsbedingungen veränderlich. Nachdem die Vff. erkannt hatten, dass die Gegenwart einer Spur von Jod die Entstehung von Propylenchlorür auf Kosten des Methylchloracetols zu begünstigen schien, studirten sie die Einwirkung *von trocknem Chlorjod auf Isopropylchlorür*. Die Reaction erfolgt erst bei 120° in geschlossenen Röhren nach $C_3H_7Cl + 2\,ClJ = C_3H_6Cl_2 + HCl + J$. Es entsteht nur eine geringe Menge von höheren Jod- und Chlorsubstitutionsproducten. Unter den niederen finden sich nur unangegriffenes Isopropylchlorür und Propylenchlorür, kein Methylchloracetol. Hiernach wirkt das Chlorjod als Chlorürungsmittel anders als das Chlor, was erklärlich ist, wenn man annimmt, dass die erste Einwirkung dieses Reagens in der Erzeugung eines jodirten Productes besteht unter Entbindung von Chlorwasserstoff, und dass jenes dann durch weitere Einwirkung von Chlorjod unter Elimination von Jod in einen chlorirten Körper umgewandelt wird. Die Vff. haben hiermit ein Mittel gefunden, eines der beiden Isomeren aus dem Isopropyljodür zu erzeugen. Mit dem anderen ist ihnen dies noch nicht gelungen. Später werden die Vff. Mittheilungen über die höheren Chlorderivate derselben Reihe machen. (C. r. **73**. 1379.)

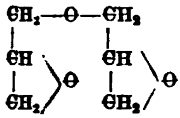
L. Carius, Ueber *Phenakonsäure und Fumarsäure*. Bei der Darstellung der verschiedenen Kali- und Natronsalze der Phenakonsäure im Grossen erhielt Vf. ein saures Salz, welches leicht in reinem Zustande darstellbar ist, wenn man eine Lösung von neutralem Salze und freier Säure im Verhältniss: $(C_6H_3K_3O_6)_2 + (C_6H_6O_6)$ mischt und zur Krystallisation verdampft. Die Analyse gab die ganz unerwartete Formel $C_{12}H_9K_3O_{12}$ oder auch $C_4H_3KO_4$. Das Salz krystallisirt in dicken, monoklinen (?) Tafeln, ist in kaltem Wasser schwer löslich, reagirt sauer, verliert unter 180° nicht an Gewicht und zersetzt sich darüber langsam. Ausserdem wurde auch ein neutrales Salz, welches bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_6H_3K_3O_6$ besass, und ferner das schon früher beschriebene zweifachsaure Salz $C_6H_5KO_6$ erhalten. Letzteres krystallisirt in nadelförmigen Prismen, ist sehr schwer löslich (2,66 Th. in 100 Th. Wasser bei 19,5°), in Alkohol fast nicht löslich, und verändert beim Kochen damit seine Zusammensetzung nicht. — Mit Fumarsäure wurden unter gleichen Umständen dieselben beiden sauren Salze von gleicher Zusammensetzung und gleicher Krystallform, wie die aus Phenakonsäure, erhalten. Das eine dieser Salze ist bekannt: $C_4H_3KO_4$, und Vf. fügt den Angaben von Winkler nur hinzu, dass er es wasserfrei krystallisirt erhielt. Das zweite Salz besitzt die Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}K_2O_{12}$ oder $C_6H_5KO_6$, welche durch die Analyse mehrfach bestätigt wurde; es ist daher wahrscheinlich die Verbindung: $(C_4H_3KO_4)_2$, $C_4H_4O_4$, wo dann nur seine Beständigkeit (z. B. auch gegen kochenden Alkohol) auffallend erscheint. Durch diese Untersuchung ist also nachgewiesen, dass die Phenakonsäure identisch mit Fumarsäure ist. Die Moleculargrösse der Phenakonsäure war früher gestützt: 1. auf ihre Entstehung aus Trichlorphenomalsäure, $C_6H_7Cl_3O_5$, 2. auf die Existenz des sauren Salzes $C_6H_5KO_6$, und 3. auf die Dampfdichtebestimmung des leider ziemlich unbeständigen Chlorides $C_6H_3O_3Cl_3$. Vf. hofft besonders durch vollständige Untersuchung der Trichlorphenomalsäure Gewissheit zu erhalten. (Ber. Chem. Ges. **4**. 928.)

H. v. Gegerfelt, Ueber den sogenannten *Glycerinäther*. Die Mittheilung von Linnemann und v. Zotta über die Einwirkung von Chlorcalcium auf Glycerin (C.-Bl. 1871. 818) veranlasst den Vf. einige Beobachtungen ähnlicher Art, obwohl dieselben noch nicht abgerundet sind, zu veröffentlichen. Er erhielt durch Destillation des Glycerins, welches bei der Bereitung von Allylalkohol in der Retorte zurückblieb, ein dickliches, gelbes oder braunes Destillat, aus welchem durch Pottasche eine Flüssigkeit abgeschieden wurde, die zwischen 160—280° übergeht. Bei wiederholter Destillation dieses Productes erniedrigt sich der Siedepunkt bedeutend und man erhält schliesslich eine zwischen 170 und 172° siedende Flüssigkeit (Thermometerkugel im Dampf), welche farblos, etwas dicklich, mit Alkohol oder mit Aether in jedem Verhältniss und auch mit wenig Wasser mischbar ist und welche nach der Analyse die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_3$ und das specifische Gewicht 1,0907 bei 18° hat. Nun sind aber für eine derartige Verbindung zwei rationelle Formeln denkbar; bei der einen finden, wenn man sich der von Baeyer eingeführten Ausdrücke bedient, drei äussere Sauerstoffverbindungen statt, bei der zweiten eine äussere und zwei innere:

I.



II.



Dem Vf. schien die Formel II die wahrscheinlichere zu sein, nach welcher die Verbindung als *Glycidäther* bezeichnet werden kann. Um für diese Ansicht einige Anhaltspunkte zu gewinnen, wurde die Substanz mit wässeriger Salzsäure, welche sich unter Erwärmung damit mischt, mit Fünffachchlorphosphor und mit nascirendem Wasserstoff behandelt, ohne dass jedoch Resultate erhalten wurden, die bestimmte Schlüsse zulassen. — Vf. vermuthet, dass dieses Product identisch ist mit dem von Linnemann und Zotta dargestellten Glycerinäther, von dem letzteren wiederum annehmend, dass er mit dem Monallylin von Tollens identisch ist. Vf. verzichtet auf eine weitere Verfolgung dieses Gegenstandes, da Linnemann und v. Zotta sich das Studium des Glycerinäthers vorbehalten haben. (Ber. Ch. Ges. **4.** 919.)

A. Ladenburg, Ueber die *Silicoheptylreihe*. Von dem auf Seite 691 beschriebenen *Silicoheptyläther* $(\Theta_3H_5)\,\Theta\Theta_2H_5$ hat Vf. jetzt grössere Mengen dargestellt und die Eigenschaften desselben genauer studirt. Er ist an der Luft beständig und wird selbst beim Erhitzen auf 250° mit alkoholischem Ammoniak nicht angegriffen und durch Wasser erst über 200° zerlegt. Unter den Zersetzungsproducten findet sich der Körper $Si\Theta_6H_{15}(\Theta H)$, welcher indess noch nicht vollständig isolirt werden konnte. Mit Chloracetyl auf 180° erhitzt, erhält man ein Product, welches durch mehrfache Fractionirung in einen zwischen 70 und 80° und einen zwischen 142 und 145° siedenden Theil getrennt werden kann. Jener ist Essigäther, dieser *Silicoheptylchlorid* oder *Siliciumtriäthylchlorid*, $Si\Theta_6H_{15}Cl$. Siedepunkt 143,5°, Geruch kampherartig und stechend, jedoch weit schwächer als der von $SiCl_4$; spec. Gew. 0,9249 bei 0°; scheint in der Kälte von Alkohol nicht angegriffen zu werden, giebt aber mit wässrigen Lösungen von Silbernitrat sofort AgCl; auch durch wässriges und alkoholisches Ammoniak wird er zersetzt. Im letzteren Falle unter Bildung von Salmiak. Mit Wasser zersetzt sich das Chlorid unter mässiger Wärmeentwicklung; eine Oelschicht scheidet sich oben ab, aus der sich eine bei 153,5° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $Si\Theta_6H_{16}\Theta$ abscheiden lässt. Die Constitutionsformel derselben ist $Si(\Theta_2H_5)_3(\Theta H)$; sie ist das erste mit charakteristischen Eigenschaften begabte Oxydhydrat des Siliciums. (Der Siliconylalkohol ist ein Kohlenstoffhydrat.) Für solche Verbindungen schlägt Vf. den Namen *Silicole* (entsprechend den Carbinolen, Kolbe) vor. Demnach würde die neue Verbindung *Triäthylsilicol* zu nennen sein. Dasselbe verhält sich dem Alkohol ähnlich: Natrium löst sich darin unter Wasserstoffentwicklung, unter Bildung einer festen, weissen, wie es scheint, amorphen Masse, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht u. zerfliesst; mit Chloracetyl tritt Zersetzung ein, wobei HCl entweicht, und deshalb zweifelt Vf. nicht, dass eine dem Essigäther analoge Substanz abgeschieden werden kann, was ihm freilich bis jetzt noch nicht gelungen ist. Das Triäthylsilicol ist in Wasser unlöslich, mit Aether und Alkohol mischbar. Es verbrennt mit glänzender Flamme unter Hinterlassung von Kieselsäure, besitzt einen starken Kamphergeruch und ein spec. Gew. von 0,8709 bei 0°. — Bei der Zersetzung des Silicoheptylchlorids entsteht neben dem Triäthylsilicol noch eine höher siedende Flüssigkeit, über deren Natur Vf. noch nichts Bestimmtes angeben kann. Sie ist nicht, wie man erwarten könnte, identisch mit dem schon länger bekannten Siliciumtriäthyloxyd $(Si(\Theta_2H_5)_3)_2\Theta$, dem Anhydrid des Triäthylsilicols. (Ber. Chem. Ges. **4.** 901.)

b. Reihe der aromatischen Körper etc.

Heinr. Baumhauer, Ueber die Einwirkung von *Bromwasserstoff auf Mononitronaphtalin*. Als man gleiche Volumina Mononitronaphtalin und wässriger Bromwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 195° erhitzte, so entwickelte sich Stickstoff (resp. Untersalpetersäure) und in den Röhren blieb eine weiche, braune Masse, welche bei Behandlung mit wenig Aether einen festen weissen Körper und eine rothe Lösung lieferte. Jener gab, aus Alkohol umkrystallisirt, kleine, weisse, sich bald bräunlich färbende Krystalle, die bei 110° schmolzen. Der Körper erwies sich bromhaltig. Die rothe Lösung, vom Aether befreit und über Chlorcalcium destillirt, gab ein gelblich gefärbtes, zwischen 275° und 295° siedendes bromhaltiges Oel. Beide Körper waren stickstofffrei. Das Resultat der Reaction war also ein anderes als das, welches Vf. bei Einwirkung von Brom- (resp. Chlor-) Wasserstoffsäure auf Nitrobenzol erhielt (C.-Bl. 1870. 19. 328). Die Reaction mit Nitronaphtalin denkt sich Vf. folgendermaassen: Die Nitrogruppe tritt aus und wird nicht wie bei Nitrobenzol in NH_2 übergeführt, sondern die Umsetzung erfolgt nach $\Theta_{10}H_7.N\Theta_2 + 2HBr = \Theta_{10}H_7Br + Br + H_2\Theta + N\Theta$. Sind auf diese Weise zwei Moleküle Nitronaphtalin zersetzt, so reichen die beiden frei gewordenen Bromatome hin, um ein Molekül Monobromnaphtalin in Dibromnaphtalin zu verwandeln: $\Theta_{10}H_7Br + 2Br = \Theta_{10}H_6Br_2 + HBr$. Die erhaltenen Producte lassen sich ziemlich leicht in dieser Weise deuten. Sie enthalten beide keinen Stickstoff, wohl aber Brom. Die Flüssigkeit siedet bei 275—295°. Nach C. Glaser siedet reines Monobrom-

naphtalin bei 285°. Der feste Körper schmilzt allerdings bei etwa 110°, während Glaser zwei Modificationen des Dibromnaphtalins erhielt, deren Schmelzpunkte bei 81° und 76° lagen. Doch könnte das betreffende Product, wie gesagt, ein Gemenge verschiedener Bromnaphtaline oder auch eine dritte Modification des Dibromnaphtalins sein. (Ber. Chem. Ges. **4.** 926.)

E. Grimaux, Ueber *Chlorderivate des Tolylens*. Das Chlorderivat des Methyltoluols, erhalten durch Einwirkung von Chlor auf Methyltoluol C_8H_{10} bei 140° verhält sich, da es einen Glykol und dessen Aether giebt, wie das Chlorür eines zweiatomigen Radicals, z. B. wie das Aethylenchlorür; daher der Name Tolylenchlorür, der ihm ertheilt wurde, obgleich das Tolylen C_8H_8, das Radical des aromatischen Glykols $C_8H_8(OH)_2$ noch nicht isolirt ist. Der Vf. versuchte das Monochlorderivat dieses Kohlenwasserstoffs herzustellen, indem er Tolylenchlorür mit alkoholischem Kali behandelte, in der Voraussetzung, dass die Zersetzung analog der des Aethylenchlorürs sein würde

$$C_2H_4Cl_2 + KHO = C_2H_3Cl + KCl + H_2O$$
Aethylenchlorür — Chloräthylen

$$C_8H_8Cl_2 + KHO = C_8H_7Cl + KCl + H_2O$$
Tolylenchlorür — Chlortolylen.

Allein der Versuch ergab ein anderes Resultat. Wenn man nämlich zu einer sehr concentrirten Lösung von Kali und Alkohol eine alkoholische Lösung von Tolylenchlorür hinzufügt und eine Stunde lang am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt, so scheidet sich Chlorkalium ab und man erhält nach dem Verjagen des Alkohols, Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser, Schütteln mit Aether, Abheben, Trocknen und Eindampfen der ätherischen Lösung eine bei 250—252° siedende Flüssigkeit, welche der Analyse zufolge kein Chlor enthält und das *Monoäthylin des Tolylenglykols* $C_8H_8\begin{cases}OC_2H_5\\OH\end{cases}$ ist. Die Reaction geschieht also nach $C_8H_8Cl_2 + KHO + C_2H_5OK = C_{10}H_{14}O_2 + 2KCl$. Der neue Körper ist eine klare Flüssigkeit von angenehmem Geruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, siedend bei 250—252°.

Mit Benzoylchlorür auf 150° erhitzt, giebt er ein Product, welches mit Wasser und kohlensaurem Natron gehörig gereinigt, als ein hellgelbes, dickes, stark aromatisch riechendes Oel erscheint. Dasselbe wurde nicht analysirt, aber man überzeugte sich, durch Erhitzen mit alkoholischem Kali, dass es eine Benzoylverbindung war, da hierbei benzoësaures Kali entstand. Die Entstehung dieses Körpers, welcher wahrscheinlich das *Benzoäthylin des Tolylenglykols* ist, zeigt, dass der Körper $C_{10}H_{14}O_2$ noch ein Hydroxyl HO enthält. — Destillirt man Tolylenchlorür mit concentrirtem wässrigen Kali, so tritt eine andere Reaction ein: es entsteht eine gelbe amorphe, in allen Lösungsmitteln unlösliche Substanz, die erst über 275° schmilzt, und das Aussehen u. die Eigenschaften der von dem Vf. schon früher erwähnten Körper besitzt, welche durch Einwirkung von Wasser auf Tolylenchlorür bei 200° entstehen: diese Körper scheinen condensirte Tolylenanhydride nC_8H_8O zu sein. Die Einwirkung von wässrigem Kali auf Tolylenchlorür würde dann nach: $C_8H_8Cl_2 + 2KHO = C_8H_8O + 2KCl + H_2O$ erfolgen — da die Derivate des Tolylenglykols den Benzolrest C_6H_4 enthalten, so müssen sie, wie alle Körper der aromatischen Reihe, Nitro- und Bromderivate geben. Der Vf. hat sich hiervon überzeugt, indem er Tolylenchlorür in dem 5—6 fachen Gewichte rauchender Salpetersäure löste, mit Wasser fällte, und das feste Product aus Alkohol krystallisiren liess. Dies war *Nitro-Tolylenchlorür*, $C_8H_7(NO_2)Cl_2 = C_6H_3(NO_2)\}(CH_2Cl)_2$: kleine glänzende Blättchen bei 45° schmelzend, das Phänomen der Ueberschmelzung zeigend, einen angenehmen Geruch besitzend; sehr löslich in Aether, nach dem Abdampfen desselben in Form öliger Tropfen zurückbleibend; aus siedendem Alkohol scheidet es sich als ein dickes, dichtes Oel ab; um es krystallisirt zu erhalten, muss man es in Alkohol bei einer Temperatur unterhalb seines Schmelzpunktes lösen, die Lösung stark abkühlen und bei gewöhnlicher Temperatur der freiwilligen Verdunstung überlassen. (C. r. **73.** 1383.)

Petrieff berichtete auf der russischen Naturforscher-Versammlung zu Kiew über die *Azoverbindungen aus festem u. flüssigem Nitrotoluol*. Das Azoxytoluol aus flüssigem Nitrotoluol giebt Mono-, Di- und Trinitroderivate, während das aus dem festen Nitrotoluol nur Mono- und Dinitroazoxytoluol liefert. Ebenso sind die Bromderivate beider Azoxytoluole verschieden. Die beiden Azotoluole sind ebenfalls verschieden, geben aber identische Trinitroproducte. Von den Hydrazotoluolen schmilzt das aus flüssigem Nitrotoluol viel höher als dasjenige aus festem Nitrotoluol. Ersteres geht bei der Oxydation sehr leicht in Azoxytoluol über und giebt mit Säuren sehr leicht Toluidinsalze; letzteres erleidet diese Umwandlungen viel schwerer. Die beiden erhaltenen Toluidine sind ganz verschieden. (Ber. Chem. Ges. **4.** 931.)

Lonatschefsky machte auf der russischen Naturforscher-Versammlung zu Kiew Angaben über ein krystallinisches *Camphen*, das er durch Destillation von festem Terpentinöl-Monochlorhydrate mit CaO erhalten hatte. (Ber. Chem. Ges. **4.** 924.)

Wreden berichtete auf der russischen Naturforscher-Versammlung zu Kiew über eine neue, isomere *Mesokamphersäure* und ein *Amidokamphersäureanhydrid*, $\Theta_{10}H_{13}(NH_2)\Theta_3$. (Ber. Chem. Ges. **4**. 933.)

Colley theilte auf der russischen Naturforscher-Versammlung zu Kiew mit, dass er aus der *Acetochlorhydrose* (C.-Bl. 1870. 178. 179) durch Einwirkung von PCl_5 einen krystallinischen Körper erhalten hat, der 20—23 p. c. Chlor enthält, ohne Zersetzung siedet, die Polarisationsebene nach rechts dreht und nach dem Erhitzen mit Wasser auf 100° alkalische Kupferlösung reducirt. Es ist dieser Körper wahrscheinlich *Triacetdichlorhydrose*, $\Theta_6H_7(\Theta_2H_3\Theta)_3\Theta_3Cl_2$. (Ber. Chem Ges. 4. 933.)

Hugo Schiff erinnert bei Gelegenheit der von R. Sachsse gemachten Mittheilung über einige neue stickstoffhaltige Verbindungen des Milchzuckers (C.-Bl. 1871. 757) an Resultate, die er schon vor einigen Jahren bei ähnlichen Untersuchungen erhalten hat. (Ann. Chem. Pharm. **154**. 30; C.-Bl. 1870. 491.) Erhitzt man entwässerte *Glykose* mit dem gleichen Gewichte Anilin, so erfolgt Lösung unter Wasserelimination. Lässt man erkalten, nachdem letztere vollendet ist, so erhält man eine dunkelgelbe, glasige Masse, welche sich leicht von der Glaswand ablösen lässt. Die Verbindung wird durch Wasser, namentlich beim Erwärmen, in ihre Componenten zersetzt. Auch verdünnte Säuren wirken zersetzend und können daher nicht angewendet werden, um überschüssiges Anilin zu entfernen; es kann ihr dasselbe jedoch durch Benzin entzogen werden, wenn man die grob gepulverte Verbindung mit letzterem behandelt. Die Zusammensetzung des Glykoseanilins entspricht der Formel: $\Theta_{12}H_{17}N\Theta_5 = \Theta_6H_{12}\Theta_6 + \Theta_6H_7N - H_2\Theta$. Auf *Rohrzucker* wirkt Anilin viel schwieriger ein. Man muss längere Zeit auf 200—220° erhitzen und der Zucker wird dabei zum Theil in Caramel verwandelt, so dass man kein reines Resultat erhält. Es hat dies den Vf. indess veranlasst, Anilin direct auf Rohrzuckercaramel einwirken zu lassen. Bei 220—230° bereiteter Caramel, dessen Zusammensetzung etwa der einfachsten Formel $\Theta_6H_8\Theta_4$ entspricht, löst sich bei 200° ziemlich leicht in überschüssigen Anilin auf. Destillirt man den grössten Theil des Anilins ab und behandelt dann mit Aether, so erhält man eine braune, flockige Substanz, welche sich leicht in warmem Weingeist löst. Die braunrothe Lösung lässt sich durch Thierkohle kaum entfärben, aber die Kohle schlägt einen Theil der gelösten Verbindung auf sich nieder. Die mehrmals aus der weingeistigen Lösung gefällte Verbindung entspricht der Zusammensetzung: $\Theta_{30}H_{31}N_3\Theta_5 = \Theta_{12}H_{16}\Theta_8 + 3\,\Theta_6H_7N - 3\,H_2\Theta$. Sie ist schmelzbar und erstarrt glasartig. Sie verbindet sich mit Säuren, aber die mit Salzsäure versetzte weingeistige Lösung giebt mit Platinchlorid ein zimmtfarbenes, amorphes Chloroplatinat von der Formel: $2\,\Theta_{30}H_{31}N_3\Theta_5, H_2PtCl_6$. Stärke wird beim Kochen mit Anilin zum grossen Theil in Dextrin verwandelt. Letzteres und Gummi werden von Anilin nur schwierig angegriffen und führen zu schmierigen Massen, welche Vf. nicht weiter untersucht hat. *Glycerin* scheint auf Anilin bei 200° kaum einzuwirken. Die dem Glycerin entsprechenden Chlorhydrine führen aber zu basischen Aniliden, über welche Vf. später berichten wird. (Ber. Chem. Ges. **4**. 908.)

L. de Koninck u. P. Marquart, Berichtigung zu der Note über das *Bryonicin*. Die unter diesem Namen früher von den Vff. beschriebene Verbindung existirt nicht, sondern hat sich bei wiederholter Untersuchung als Nitronaphtalin erwiesen. (Ber. Chem. Ges. **4**. 921.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

E. v. Gorup-Besanez hat *Brenzkatechin als Bestandtheil einer lebenden Pflanze* gefunden. Aus den Anfangs September dieses Jahres gesammelten Blättern von *Ampelopsis hederacea* (sog. wilde Wein) konnte ein Körper isolirt werden, der nach seinem Verhalten kaum etwas Anderes sein konnte, als Brenzkatechin. Derselbe war in Wasser, Aether und Alkohol löslich, seine wässerige Lösung wurde durch Bleizucker gefällt, reducirte Kupfer- und Silberlösung bei gelindem Erwärmen, gab mit oxydhaltiger Eisenvitriollösung eine olivengrüne und mit einer verdünnten Auflösung von Eisenchlorid eine sehr smaragdgrüne Färbung, die auf Zusatz eines Tropfens einer verdünnten Lösung von Natriumdicarbonat in ein reines Violet überging. Ein Tropfen der wässerigen Lösung auf dem Objectträger verdunstet schied wohlausgebildete, mikroskopische Krystalle von dem Habitus der Brenzkatechinkrystalle aus. Die Gegenwart einer mit Eisenchlorid sich grünenden Substanz in den Blättern des wilden Weins wurde vor vielen Jahren schon von Wittstein (Repert. d. Pharm. [2], **46**. 317) beobachtet. Nachdem Hoppe-Seyler gezeigt hat, dass Brenzkatechin aus Kohlehydraten durch Erhitzen mit Wasser entsteht (C.-Bl. 1871. 84), ist das Vorkommen desselben in Ampelopsis hederacea nicht ohne physiologisches Interesse, um so mehr, als der Vf. in der genannten Pflanze neben Brenzkatechin, Kaliumditartrat, Calciumtartrat und freier Weinsäure, Gummi und eine nicht unerhebliche Menge gährungsfähigen Zuckers nachgewiesen hat, der sich als Invertzucker oder richtiger als ein Gemenge von Levulose und Dextrose mit Ueberwiegen der ersteren charakterisirte. (Ber. Chem. Ges. **4**. 905.)

Sabanejeff theilte auf der combinirten physikalischen und agronomischen Section der russischen Naturforscher-Versammlung zu Kiew Untersuchungen mit, die er in der Absicht

unternommen, die *Bodenfrage synthetisch zu lösen*. Er hatte aus Thon, Kieselsäure, kohlensaurem Kalk, Eisenoxydhydrat und Düngstoffen zwölf verschiedene Mischungen dargestellt, die er auf ihre physikalischen Eigenschaften und ihre Absorptionsfähigkeit für Chlorkalium und phosphorsaures Natron untersuchte. Er zieht aus ihnen folgende Schlüsse: 1. Die Cohäsion und Feuchtigkeitscapacität der Mischungen ist durchaus nicht proportional derjenigen ihrer Bestandtheile; 2. die Kieselsäure bildet in Berührung mit Eisenoxyd und kohlensaurem Kali theilweise Silicate und wird in kohlensaurem Natron unlöslich; 3. die Absorptionsfähigkeit für Kali hängt hauptsächlich von der Kieselsäure sowie von kohlensaurem Kalk ab; 4. die Absorptionsfähigkeit für Phosphorsäure vergrössert sich durch Eisenoxyd, sowie besonders durch kohlensaures Kali — sie vermindert sich etwas durch Dungstoffe sowie durch Kieselsäure; 5. die Absorptionsfähigkeit von Mischungen, die alle Bestandtheile enthalten, wird weniger durch die chemischen als die physikalischen Eigenschaften der Bodenarten bedingt. (Ber. Chem. Ges. **4**. 934.) — **Lewitzky** theilte in derselben Section Untersuchungen über die vortheilhafteste Form mit, in welcher Phosphorsäure von den Wurzeln aufgenommen wird. (Ber. Chem. Ges. **4**. 935.)

Husson hat die *Milch von Kühen* analysirt, die an der Rinderpest (Typhus contagieux) erkrankt waren. Die Kühe, 22 an der Zahl, standen in drei verschiedenen Ställen; 4 waren zum Schlachten bestimmt, 14 erschienen mehr oder weniger zweifelhaft, 4 noch nicht angesteckt. Die Zahlen in der Rubrik A beziehen sich auf die gesunden Kühe, die in B auf die weniger kranken, die in C auf die am stärksten inficirten. In D findet man die Zusammensetzung der normalen Milch. Die Zahlen beziehen sich auf 1000 Grm. Milch.

	A	B	C	D
Butter	16,96	14,93	12,60	30
Zucker	33,90	31,40	16,45	50
Caseïn	—	50,25	—	34
Albumin	—	20,60	—	6
Salze	—	18,50	—	7

Die Milch A sah aus wie eine normale Milch, B und C mehr oder weniger rothgelb. Der Geschmack von C war unangenehm; aber eine Katze, der man 50 Grm. davon zu saufen gab, blieb völlig gesund. Aus diesen Resultaten und des Vf.'s sonstigen Beobachtungen ergiebt sich: Wenn die Rinderpest in einem Stalle ausbricht, so werden alle Thiere mehr oder weniger inficirt. Die Milch vermag so wenig wie das Fleisch die Krankheit auf Menschen oder Thiere zu übertragen, welche nicht zur Klasse der Wiederkäuer gehören. Trotzdem darf selbst Milch von solchen Thieren, welche noch gar nicht angesteckt erscheinen, nicht zur Nahrung für Säuglinge Verwendung finden, weil sie erhebliche Aenderung in ihrer Zusammensetzung erlitten hat. Von dem Beginne der Krankheit an vermindert sich der Gehalt an Butter und Zucker, dagegen steigt der Caseïn- und Albumingehalt bedeutend. (C. r. **73**. 1339.)

Rabuteau, *Physiologische Wirkungen verschiedener Chlorüre* (Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium, Chlormagnesium, Eisenchlorür, Goldchlorid, Palladiumchlorid). (C. r. **73**. 1390.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

G. Rose, Ueber ein neues Vorkommen von *Diamanten im Ural*. Vf. hatte auf seiner Reise nach dem Ural ein neues Mineral aufgefunden, welches er *Xanthophyllit* nannte. Dieses ist von **Meitzendorf** bei genauerer Untersuchung als ein Silicat von Thonerde, Kalk und Magnesia mit etwas Wasser erkannt worden. Wenn man ein dünnes Blättchen desselben unter dem Mikroskope betrachtet, so sieht man, wie **Jeremejeff** in Petersburg gefunden hat, darin Diamanten in der ihnen eigenthümlichen Form, in Hexakistetraëdern, mit etwas gerundeten Flächen, alle untereinander und mit ihren Tetraëderflächen, die auch oft noch sichtbar sind, den Spaltungsflächen des Xanthophyllits parallel. Gemeinschaftlich mit **Lissenko** hat Jeremejew auch die chemische Beschaffenheit untersucht, indem die Genannten den Xanthophyllit pulverten, mit Salzsäure digerirten, dann schwach glühten und nun in Sauerstoff verbrannten, wodurch Kohlensäure gebildet wurde. Nach einer brieflichen Mittheilung von v. Helmersen an Rose hat man nun auch die Diamanten isolirt, wahrscheinlich dadurch, dass man den Xanthophyllit durch Flusssäure zersetzt hat; durch Salzsäure wird er nur schwer angegriffen, nicht aufgeschlossen. Man hat so ein feines Pulver erhalten, das ohne Rückstand verbrannt werden konnte und mit welchem die glatten und glänzenden Flächen der härtesten Mineralien, wie des Corunds, matt gerieben werden konnten. Für die Frage der Bildung und Entstehung des Diamantes ist das Vorkommen im Ural recht interessant. Wie in Brasilien kommt der Diamant auch hier in den krystallinischen Schiefern vor, im sogen. metamorphischen Gebirge, das man für neptunisches, aus dem Wasser abgesetztes Gebirge hält, das später verändert und krystallinisch geworden ist und wodurch alle organischen Stoffe zerstört wurden. Sehr wahrscheinlich ist der Dia-

mant doch nur als ein Rückstand dieser anzusehen. Warum dann aber der Kohlenstoff im Itacolumit von Brasilien sich als Diamant, in Schlesien als Graphit abgeschieden hat, ist nicht zu sagen (Ber. Chem. Ges. **4**. 903.)

A. Bobierre, Ueber die Zusammensetzung des in den Departements Tarn et Garonne (bei St. Augustin und Caylux) und Lot neuerlich aufgefundenen *phosphorsauren Kalkes*. Man fand:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Sand	1,0	4,70	12,7	12,6	3,0	1,0	1,4	0,93
Phosphorsäure	38,0	32,94	36,48	35,84	36,8	37,1	37,0	38,32
Kalk	51,47	—	—	—	—	—	51,5	48,92

Trutat giebt geologische Bemerkungen über die Entstehung dieses Phosphatlagers. (C. r. **73**. 1361 u. 1363.)

7. Analytische Chemie.

F. Jean, Ueber die *Bestimmung des Traubenzuckers*. In ihrer Arbeit über die Wechselwirkung zwischen den Kupferoxydul- und Silbersalzen haben Millon und Commaille gezeigt, dass das Chlorsilber, in Ammoniak gelöst, mit einer Lösung von Kupferoxydul einen metallischen Niederschlag giebt, dessen Menge proportional dem in der Lösung enthaltenen Kupferoxydul ist. Um zu erörtern, ob diese Reaction vielleicht zur Bestimmung des Zuckers benutzt werden könnte, führte der Vf. verschiedene Versuche aus, von denen er folgende beschreibt: 1 Dgr. Zucker wurde in Traubenzucker umgewandelt, dann die bekannte Kupferlösung hinzugesetzt und das Ganze gekocht. Der Niederschlag von Kupferoxydul wurde gesammelt, in Salzsäure gelöst, die Lösung stark alkalisch gemacht und dann in eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat gegossen. Man erhielt 0,314 metallisches Silber, bei 3 anderen Versuchen 0,316, 0,315, 0,314. Die Theorie verlangt 0,315. Der Vorgang ist daher quantitativ und 1 Aeq. Traubenzucker entspricht 5 Aeq. metallischem Silber, oder 100 Glykose 300 Ag und 100 Rohrzucker 316 Ag. (C. r. **73**. 1397.)

C. Stammer beschreibt einen Apparat *zur Bestimmung der Kohlensäure in dem Saturationsgase der Zuckerfabriken*. Derselbe besteht aus einem 50 C.-C. fassenden Bürettenrohre, welches an der engen Stelle einen Glashahn hat. Die Theilung beginnt, wie bei den gewöhnlichen Büretten, nahe am zweiten offenen Ende mit 0 und ist so eingerichtet, dass der Strich für 50 gerade am Glashahne zu stehen kommt. Die Bürette wird nun mit dem weiteren Ende in Wasser gestellt und das engere Ende mittels eines Kautschuckschlauches mit dem Probehahne der Gasleitung verbunden. Nachdem man letzteren, sowie den Bürettenhahn geöffnet hat, verdrängt das Gas die Luft und sättigt die Sperrflüssigkeit. Sobald dies geschehen, schliesst man beide Hähne, entfernt den Schlauch und bringt den Apparat nach dem Untersuchungstische, wo man zunächst das Ganze die Temperatur des umgebenden Raumes annehmen lässt. Dann stellt man die Röhre senkrecht und öffnet den Hahn einen Augenblick, damit die Flüssigkeit innen und aussen mit ihrem Niveau genau auf den Nullstrich zu stehen kommt. Man lässt nun die Kohlensäure durch Kali absorbiren, misst nach Ausgleichung des Niveaus wieder und berechnet die Volumenveränderung als Kohlensäure. Durch Multiplication der absorbirten C.-C. erhält man mit hinreichender Genauigkeit den Procentgehalt des Gases an Kohlensäure. (Polyt. Journ. **202**. 368.)

8. Technische Chemie.

Hennecart, Ueber Siemens' *Regenerativöfen*. (Ind.-Ztg. 1871. 483.)

Der *Sägespähn-Schweissofen* mit Siemens'schen Wärme-Regeneratoren u. Lundin'schem Condensationsapparate zu Prävali in Kärnthen. (Pol. Journ. **202**. 352.)

Claudet's Verfahren der *Silberextraction aus Kupferkiesen*. (Berg- u. Hüttenm.-Ztg. **30**. 413.)

Zeiller und **Henry**, Ueber die *Entsilberung des Werkbleies* zu Call und in der Eifel. (Berg- u. Hüttenm.-Ztg. **30**. 422.)

Joh. Stingl, Ueber das *Weichmachen des Wassers* mittels Kalk. Auf dem Südbahnhofe in Wien wird seit längerer Zeit das Speisewasser für die Dampfkessel mit Kalklösung weich gemacht und der Niederschlag durch eigenthümliche Filter, in die das Wasser hineingepresst wird, beseitigt. I Zusammensetzung des Wassers vor, II nach dem Weichmachen (in 10000 Thln.) III Procentzusammensetzung des Kesselsteines vom harten W. IV Procentzusammensetzung des Schlammes vom weich gemachten Wasser. V Zusammensetzung des Filterrückstandes.

	I	II	III	IV	V
Kochsalz	0,8029	0,8237	—	—	—
Chlormagnesium	0,2986	0,2892	—	—	—
Gyps	1,9398	1,6796	2,29	76,60	7,92
Kohlens. Kalk	1,8830	0,0292	73,87	1,41	69,71
Kohlens. Magnesia	1,4729	0,0178	19,40	1,57	10,96
Eisenoxyd und Thonerde	—	—	3,07	1,52	3,46
Kieselsäure	0,0715	0,0580	—	—	—
Kieselsäure und Sand	—	—	0,83	0,65	0,63
Organische Stoffe	1,9853	1,4370	0,93	18,23	5,57
	8,4540	4,3345	100,39	99,98	98,25

Hieraus geht hervor, dass durch das Weichmachen der kohlensaure Kalk und die kohlensaure Magnesia so gut wie ganz aus dem Wasser entfernt werden und auch ein Theil des Gypses ausgefällt wird. Ebenso ist die organische Substanz und der Kieselsäuregehalt im weich gemachten Wasser bedeutend herabgemindert. Ist im Wasser der Gypsgehalt ein sehr beträchtlicher, so kann derselbe ebenfalls rasch entfernt werden, indem zuerst mittels Kalk der im kohlensäurehaltigen Wasser gelöste kohlensaure Kalk und die kohlensaure Magnesia, ferner ein Theil des Gypses gefällt werden und dann auf die bekannte Art mittels Soda der Rest des Gypses und das Chlormagnesium, sowie allenfalls vorhandenes Chlorcalcium in kohlensaure Erdalkalien verwandelt werden und das so behandelte Wasser hierauf durch die Filter gepresst wird. (Polyt. Journ. **202**. 364.)

Kscheutzer, *Blei- und Silberschmelze* in Smichow bei Prag. (Oest. Z. **19**. 317.)

J. Snelus giebt auf Grund seiner Untersuchungen über die *Zusammensetzung der Bessemergase* (C.-Bl. 1871. 712) folgende Erklärung des Bessemerspectrums: Erstes Stadium. 0—4 Min. Bei einem schwachen continuirlichen Spectrum ohne wirkliche Flamme entwickelt sich fast nur Kohlensäure mit wenig oder gar keinem Kohlenoxydgase, wahrscheinlich weil bei der zu Anfang des Blasens wohl nicht viel über Gelbgluth steigenden Temperatur die entwickelte Kohlensäure sich nicht zerlegt. 4—8. Min. Es treten Kalium-, Natrium- und Lithiumlinien, am Schlusse zuweilen unter Aufblitzen von Kohlenstofflinien auf, während die Kohlensäureentwickelung mit nur wenig Kohlenoxydgas fortdauert. Die Verflüchtigung von Alkali findet in Folge des Steigens der Temperatur Statt.

Zweites Stadium. 8—10. Min. Bei dichter Flamme zeigen sich helle Kohlenstofflinien in rothem, blauem und grünem Felde, indem sich an der Convertermündung mit hoher Temperatur verbrennendes Kohlenoxydgas bildet. Das Kohlenoxyd ist wahrscheinlich durch Zersetzung der Kohlensäure bei der sehr gesteigerten Temperatur entstanden. 10—14. Min. Die hellen, grünen Kohlenstofflinien werden deutlicher und die Menge des Kohlenoxydgases nimmt zu. — 14. Min. bis Schluss. Die hellen Kohlenstofflinien verschwinden am Ende des Processes und die Entwickelung von Kohlenoxyd dauert bis zum Ende der Reaction fort.

Es scheint danach das Bessemerspectrum oder wenigstens jener Theil desselben, welcher vom Kohlenstoffe herrührt, einfach das Spectrum des Kohlenoxydes von der Temperatur zu sein, bei welcher es im speciellen Falle an der Mündung des Converters verbrennt. (Berg- u. Hüttenm.-Ztg. **30**. 422.)

Anton Kerpely bespricht ebenfalls das *Bessemerspectrum*. In Betreff der Kohlenstofflinien kommt er, wie Snelus, zu dem Resultate, dass diese dem Kohlenoxydgase angehören. Ausserdem steht es fest, dass alle an der Zusammensetzung des Roheisens betheiligten Elemente, von denen die schmelzbaren über ihren Schmelzpunkt erhitzt sind und sich sozusagen im kochenden Zustande befinden, auch im Spectrum der Bessemerflamme vertreten sein können, wenn die zu ihrer Verdampfung nothwendigen Bedingungen überhaupt vorhanden sind. (Berg- u. Hüttenm.-Ztg. **30**. 438.)

Graefe, Die Befestigung der Farben u. die Theorie des Färbens. Populär dargestellt. (Must.-Ztg. **20**. 373 u. 381.)

Anton Schaefer, Allgemeine Bemerkungen zur Wollmousselindruckerei. (Must.-Ztg. **20**. 379.)

Leopold Müller, Färben der Steinnussknöpfe. (D. Ind.-Z. 1871. 504.)

Arm. Müller empfiehlt als *Beize für Anilinfarben Zinnoxyd*. (Färber-Ztg.; D. Ind.-Ztg. 1871. 505.)

Statistik der *Mineralproduction* Italiens 1870 (Eisen, Kupfer, Blei, Zink, Gold, Schwefel, mineralische Brennstoffe, Torf, Stein- und Siedesalz, Borsäure, Marmor.) (Berg- und Hüttenm.-Ztg. **30**. 417 u. 429.)

Hydraulische Eigenschaften des in der Glühhitze behandelten Gypses,

von

FRIEDRICH SCOTT.

In einer Abhandlung über den Scott'schen Cäment (Polyt. Journ. **202**. 52) hat der Vf. näher ausgeführt, dass Gemische von schwefelsaurem Kalk und von Aetzkalk in der Weissglühhitze hydraulische Eigenschaften annehmen. Dabei ist nachgewiesen, dass der Kalkzusatz sehr bedeutend abgeändert werden, ja bis zu 5 p. c. des schwefelsauren Kalkes sinken kann, ohne dass die hydraulischen Eigenschaften des geglühten Gemisches aufhören. Diese Thatsachen legen den Gedanken nahe, ob nicht der Kalk zur Erzeugung eines hydraulischen Productes überhaupt entbehrlich, ob nicht die hydraulische Eigenschaft in diesen Fällen einfach und geradezu eine Function des stark geglühten schwefelsauren Kalkes sei.

Gewöhnlicher Modellirgyps (derselbe welcher zu den Versuchen mit dem Scott'schen Cäment gedient) im hessischen Tiegel im Windofen (ein feststehender gemauerter Ofen mit einem 40 Fuss hohen Schornstein) dem strengsten Coaksfeuer ausgesetzt, war unter keinen Umständen zum Schmelzen zu bringen. Dagegen erschien die geglühte Masse gesintert, gelbgrau, durch und durch krystallinisch, hart und schwer zerreiblich, — also ganz wie die Gemische aus Gyps und Kalk, von denen sie sich äusserlich wenig oder nicht unterschied. Ihr spec. Gewicht ist 3,195. Zu Pulver zerrieben und mit Wasser angemacht, verhielt sie sich wesentlich verschieden vom gewöhnlichen gebrannten Gyps der Gypsgiesser. Die Masse erwärmte sich mit dem Wasser durchaus nicht und schien sich Anfangs, selbst nach mehreren Stunden, ganz indifferent dagegen zu verhalten. Ueber Nacht stehen gelassen (gegen Austrocknen geschützt), fing sie indessen an abzubinden, so dass sie am anderen Tage als ein zusammenhängendes Stück aus der Papierkapsel genommen werden konnte. Als man die zusammenhängende Gussprobe nun in Wasser versenkte, gewann sie noch mehr Zusammenhang und erhärtete langsam, obwohl in nur mässigem Grade. Bei längerem Aufenthalte in Wasser trat eine secundäre oberflächliche Erweichung ein; die äussere Schichte verwandelte sich in eine zerreibliche schlammige Masse.

Eine Probe, drei Wochen lang unter Wasser erhärtet, dann fein zerrieben und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, verlor Wasser:

	I.	II.
im Luftbade bei 96 — 100° C. . .	1,576 p. c.	6,850 p. c.
„ „ „ 170 — 180° C. noch	3,762 „	
„ „ „ 250° C. noch . . .	1,362 „	
durch Glühen	7,872 „	7,862 „

Eine andere Probe, vier Wochen unter Wasser erhärtet und bereits oberflächlich zu Schlamm erweicht, davon gereinigt und behandelt wie die vorige, verlor

im Luftbade bei 96 — 100° C. . .	9,595 p. c. Wasser
„ „ „ 170 — 180° C. noch	1,387 „ „
durch Glühen (Mittel von 2 Versuchen)	13,302 „ „

Eine dritte Probe scharf geglühter Modellirgyps, soweit zerrieben, dass sich das Pulver eben noch zwischen den Fingern fühlen liess, mit destillirtem Wasser angemacht (5 C.-C. Wasser auf 12 Grm. Pulver), konnte nach 18 Stunden aus der Papierkapsel genommen und unter destillirtes Wasser (120 C.-C.) versenkt werden. Nach vier Wochen hatte diese Probe, wie die vorige behandelt, verloren:

im Luftbade bei 96 — 100° C. . .	9,503 p. c. Wasser
„ „ „ 100 — 180° C. noch	1,558 „ „
durch Glühen (Mittel aus 2 Versuchen)	18,900 „ „

Hydraulische Eigenschaften können diesen Proben im Allgemeinen nicht abgesprochen werden, wenn diese Eigenschaften auch weniger hoch entwickelt sind wie bei den Gemischen aus Gyps und Kalk. Schon bei der ersten Probe war es indessen aufgefallen, dass sie nach dem Glühen alkalisch reagirte. Der Gyps hatte demnach im Glühen Schwefelsäure verloren, was die Analyse bestätigte, denn sie lieferte:

I.	II.	III.	IV.	
56,12	55,94	56,37	55,67	p. c. Schwefelsäure,

während neutraler wasserfreier schwefelsaurer Kalk 58,82 p. c. hätte geben sollen. Der Verlust von 2,53 bez. 3,02 Schwefelsäure entspricht 1,77 bis 2,11 p. c. Kalk. Den mit dem Scott'schen Cement gemachten Erfahrungen zufolge mochte die beobachtete Hydraulicität möglicher Weise noch diesem Gehalte an Kalk zuzuschreiben sein, eine Vermuthung, welche jedoch in den weiteren Beobachtungen keine Bestätigung fand. Durch Neutralisiren des freien Kalkes mittels Schwefelsäure oder Kohlensäure, sowie durch Ausziehung mittels Zuckerlösung verwandelte sich das Glühproduct nicht in gewöhnlichen Gyps. Noch schlagender sind in dieser Richtung die Versuche mit reinen Stücken von Marienglas.

Eine Probe Marienglas in reinsten Stücken bei Holzkohle im tragbaren Windofen mit Dom im hessischen Tiegel bis zur Dunkelrothglühhitze gebrannt und im Verhältnisse von 12 Grm. gepulverter Substanz auf 5 C.-C. Wasser angemacht, zog am ersten Tage gar nicht an. Nach Ablauf des zweiten Tages war dies einigermaassen eingetreten, allein der Kuchen zerfiel beim Einsenken in Wasser gänzlich zu Brei, der sich am Boden des Gefässes in einer etwa $1^1/_2$ Cent. starken Schichte anlegte. Nach Ablauf von 18 Tagen, als man das bei Seite gestellte Gefäss zufällig in die Hand bekam, bemerkte man, dass die Schlammschicht am Boden stark erhärtet war. Die Untersuchung des noch übrigen Vorrathes des verwendeten gebrannten Marienglases wies eine unvollständige Entwässerung, nämlich einen Rückstand von 0,5 p. c. Wasser nach. Sicherlich war bei dem Glühen im Holzkohlenfeuer demnach keine Schwefelsäure weggegangen, konnte also freier Kalk die hydraulische Erhärtung nicht bewirkt haben. Dass aber der geringe Rückhalt an Wasser hierbei ebensowenig im Spiel ist, erwies das Nachglühen des Vorrathes im Platintiegel über dem Gasgebläse: das Marienglas verlor den Rest des Wassers vollständig, ohne eine alkalische Reaction anzunehmen und erhärtete in derselben Weise wie nach dem ersten Glühen.

Der Wassergehalt der einmal geglühten (A) und der im Platintiegel nachgeglühten Probe (B) betrug nach dem Erhärten:

	A	B
Verlust bei 96 — 100° C. im Luftbade . .	13,337 p. c.	7,952 p. c.
„ „ 100 — 180° C. „ „ . .	3,977 „	0,743 „
Glühverlust (Mittel aus 2 Versuchen) . .	18,375 „	13,074 „

Der hydraulisch erhärtete gelühte Gyps nimmt, nach diesen und den vorhergehenden Versuchen, stets etwas weniger Wasser auf, als dem krystallisirten Gypse entspricht; selbst nach 3 Wochen oft nur $^1/_3$ bis $^2/_3$ dieses Betrages. Das Product dieser Erhärtung, namentlich des sehr reinen Marienglases, ist im Ansehen bestimmt und zwar zu seinem Vortheile verschieden von dem des gewöhnlichen Gypsgusses. Während dieser letztere, wie bei den Bildgiessern und Stuckarbeitern bereitet, stets glanzlos matt und selbst in ganz dünnen Schichten undurchsichtig, also im Ganzen erdig oder kreidig erscheint, zeigt sich der hydraulisch erhärtete Gyps nicht weniger weiss, aber alabasterartig durchscheinend von einem gewissen leichten Glanze, nicht erdig. Dieses Ansehen würde sich trefflich den Anforderungen der Kunstabgüsse anpassen.

Es besteht demnach eine Modification des Gypses, welche man als hydraulisch bezeichnen muss und war noch näher festzustellen, bei welcher Temperatur der Gyps in die hydraulische Modification übergeht.

Man erhitzte zu dem Ende Proben von Marienglas im Luftbade bei 170 bis 200° C., dann bei 130 bis 140° C.; ferner im Bleibade (334° C.), im Quecksilberbade (360° C.) und im Zinkbade (412° C.). Man suchte das Blei und das Zink, indem man nach und nach etwas frisches Metall zusetzte, möglichst auf seinem Schmelzpunkte zu halten; das Quecksilber blieb stets im Sieden. Das Marienglas darf bei diesen Versuchen in Metallbädern nur in Stückchen, nicht als Pulver angewendet werden, weil sich das Pulver in störender Weise mit Metall imprägnirt; es wurde im Bleibade 3 Stunden, im Zinkbade 15 Stunden, im Quecksilber- und im Luftbade 6 Stunden erhalten. Zunächst stellte sich die vollständige Entwässerung des Gypses bei einigermaassen grösseren Mengen wie sie hier vorlagen, als eine grosse Schwierigkeit heraus. Nach 6stündigem Erhitzen im Quecksilberbade ergab das Marienglas noch Spuren von Wasser, erheblichere Mengen im Blei- und Luftbade. Erst die Proben aus dem Zinkbade waren völlig wasserfrei. Nach dem Anmachen der zerriebenen Proben mit Wasser zeigte sich, dass alle Proben der verschiedenen Hitzegrade in ihrer Art anziehen und fest werden; ferner dass das alabasterartige Ansehen nach dem Erhärten schon viel früher eintritt, als die eigentliche hydraulische Erhärtung. Schon die Proben aus dem Luftbade von 170 bis 200° C. aufwärts zeigten das alabasterartige Ansehen. Bei 230 bis 240° C. (im Luftbade) verlangsamte sich das Anziehen oder Abbinden schon deutlich; bei 360° C. im Zinkbade ging es sehr lang-

sam von Statten; bei dem Erhitzen dieses Bades über den Schmelzpunkt (wobei sich schon etwas entzündliches Gas entwickelte) war sie erst nach Stunden eingetreten; mit diesen beiden Proben begann aber auch das Nachhärten, die hydraulische Eigenschaft. Die hydraulische Modification des Gypses kommt also erst bei einer Temperatur zwischen 400 und 500° C. zur vollkommenen Entwickelung.

Auserlesener Anhydrit, wie er bei Tiede in der Nähe von Braunschweig vorkommt, fein zerrieben zu einem giessbaren Brei in Wasser angemacht in eine Papierkapsel gegossen, zeigte nach Verlauf von 2 Stunden noch keinerlei Veränderung, hatte aber nach 18 Stunden abgebunden und besass Härte und Festigkeit eines gewöhnlichen Gypsgusses. Die abgebundene Probe in Wasser versenkt, erhärtete nicht weiter, sondern verwandelte sich in eine mit den Fingern leicht zerdrückbare weiche Masse. Solche Proben bei 150° C. im Luftbade längere Zeit behandelt und dann mit Wasser angemacht, zogen sofort und zwar äusserst rasch an. Der Anhydrit war demnach in gewöhnlichen Gyps verwandelt, aber ohne hydraulische Eigenschaften zu zeigen. Durch Brennen bei hoher Temperatur werden diese Eigenschaften jedoch hervorrufen und verhält sich der Anhydrit alsdann wie der scharf gebrannte Gyps.

Derselbe Anhydrit, im Coaksfeuer bei Hellrothgluth gebrannt, hatte seine grauliche Farbe mehr in Weiss verändert und war zerreiblicher. Gepulvert und mit Wasser zu Brei angemacht nahm er, aber erst bis zum anderen Tag, einigen Zusammenhang an, so dass er aus der Papierform gelöst und in Wasser versenkt werden konnte. Er zerfiel darin wieder zu Brei, der am Boden des Gefässes ruhig liegen geblieben nach drei Wochen hydraulisch erhärtet war. Eine Probe des Pulvers gut angefeuchtet und in diesem Zustande unter einer Glasglocke erhalten, erhärtete binnen drei Wochen ebenfalls und zwar noch kräftiger. Der Anhydrit geht mithin durch Glühen ebenfalls in die hydraulische Modification des schwefelsauren Kalkes über.

Das Product der Erhärtung der hydraulischen Modification ist ungleich dichter, fester und schwerer als gewöhnlicher Gypsguss. Zerreibt man hydraulisch erhärteten Gyps und entwässert ihn bei 150° C., so gesteht er mit Wasser in wenigen Minuten zu einer weit loseren und leichteren Masse; er verhält sich wie gewöhnlicher nicht hydraulischer Gyps. Die Menge des Wassers welche er nach dem Behandeln bei 150° bindet, ist zwar etwas geringer befunden als die Theorie verlangt (2 Atome), aber es erklärt sich dies sehr natürlich aus dem Umstande, dass sich bei der hydraulischen Erhärtung immer ein Theil der Wirkung des Wassers entzieht und erst nach dem Zerreiben beim zweiten Anmachen zur Thätigkeit gelangt.

Die vorstehenden Beobachtungen in ihrer Gesammtheit lassen sich in folgende Thatsachen zusammenfassen:

1) Was man bisher „todtgebrannten" Gyps nannte, ist nur scheintodter Gyps, der nach einiger Zeit zu neuem Leben erwacht. Insofern dieses Leben nicht nach wenigen Minuten, sondern erst nach längerer Zeit sich bemerklich macht und man keinen Anlass hatte die Beobachtung seines Verhaltens zum Wasser ein bis zwei Tage fortzusetzen, hielt man alles Leben für erloschen. Eine auf die Dauer gegen Wasser indifferente Modification des Gypses existirt nicht.

2) Bei dem Erhitzen des Gypses über den Punkt hinaus, bei welchem er sein Wasser vollständig abgiebt, beginnt eine Sinterung desselben; infolge der Sinterung nimmt er eine grössere Dichte und damit einen Zustand an, in welchem der Gyps als Pulver weniger Raum einnimmt, in einen gegebenen Raum sich dichter und weniger sperrig einlegt als ungeglühter Gyps. Hand in Hand mit dieser vollkommeneren Raumerfüllung geht eine zunehmende Trägheit in der Aufnahme des Hydratwassers. Beide Erscheinungen steigern sich mit wachsender Temperatur beim Glühen, bis der Gyps bei 400 bis 500° C. in eine hydraulische Modification übergeht.

3) Die hydraulische Modification des Gypses bindet das Wasser in geringerer Menge, ungleich langsamer, erst im Verlaufe von Wochen, sehr stetig, unter ungleich stärkerer Erhärtung, während das Erhärtungsproduct grössere Dichte, grössere Schwere als gewöhnlicher Gypsguss und ein anderes mehr alabasterartiges Ansehen annimmt.

4) Nach dem Erhärten verhält sich der hydraulische Gyps (soweit er überhaupt zur Aufnahme von Wasser gelangt), nach dem Entwässern bei 150° C., wie gewöhnlicher Gyps.

5) Von dem Gyps, oder bestimmter ausgedrückt vom schwefelsauren Kalke sind nunmehr nacheinander folgende Zustände zu unterscheiden:*

a) krystallisirter wasserhaltiger (wie der natürliche Gyps) mit 20,93 p. c. Hydratwasser;
b) dreiviertel-entwässert (wie der Gyps der Bildgiesser) mit 4,27 p. c. Hydratwasser; mit Wasser rasch erstarrend;
c) völlig, aber bei höchstens 200° C. entwässert; mit Wasser ebenfalls rasch erstarrend;
d) Anhydrit, das Wasser langsam erst nach längerer Zeit aufnehmend, aber nicht hydraulisch;
e) bei 400 bis 500° C., bez. Rothgluth, gebrannter Gyps oder Anhydrit, das Wasser ebenfalls langsam aufnehmend, aber hydraulisch erhärtend.

Allgemein kann man sagen, sobald der schwefelsaure Kalk aus irgend einem Anlasse in einen dichteren Zustand übergeht, wird er zugleich träge in der Aufnahme des Hydratwassers: bei niedriger Temperatur entwässerter Gyps (spec. Gew. 2,927 nach Karsten) bedarf dazu nur einiger Minuten; natürlicher Anhydrit (spec. Gew. 2,960 nach Royer und Dumas) etwa 18 Stunden. Die Ursachen der grösseren Dichte des Anhydrits (Krystallisation aus concentrirten Chlornatriumlösungen etc.) reichen zu einer starken Verzögerung der Wasseraufnahme, aber sie reichen noch nicht zu, ihn hydraulisch zu machen. Dazu genügt erst scharfes Glühen des Gypses oder Anhydrits, wobei er eine Dichte von 3,195 erreicht. Vergleicht man damit die hydraulischen Gemische von Gyps mit Aetzkalk, so springt der Werth derselben, d. h. der Beimischung von Kalk zum Gypse sogleich in die Augen. Die Dichte des gebrannten Kalkes ist schon an sich viel grösser als die des gebrannten Gypses; das Gemisch von gleichen Atomen beider Körper erwies schon vor dem Glühen demgemäss ein spec. Gew. von 3,135: durch Schmelzen steigerte es sich auf eine Höhe von 3,317, welche durch blossen Gyps nicht zu erreichen ist. Der Kalk leistet in dem Scott'schen Cäment** den wesentlichen Dienst eines Verdichtungsmittels für den Gyps, indem er es möglich macht, die Zusammensinterung bis zum wirklichen Flusse und damit das specifische Gewicht der Masse auf den Höhepunkt zu treiben. Der Scott'sche Cement beruht auf dem Zufalle, dass ein Gemenge mit Kalk leichtflüssiger ist als der höchstens vor dem Löthrohre schmelzbare Gyps. Die Rolle des Kalkes in diesem Cemente tritt noch bestimmter in der Thatsache hervor, dass für sich geglühter, hydraulisch gebrannter Gyps, wenn man ihm den gebrannten Kalk erst nachträglich beim Anmachen zusetzt, sich nur verschlechtert, nicht verbessert.

Allerdings wirkt der Kalkzusatz auch nach einer ungünstigen Seite, denn Gemische mit Kalk binden im Allgemeinen weit mehr Wasser als der hydraulische Gyps für sich. In der That steigt die Menge des gebundenen Hydratwassers mit steigendem Kalkzusatze, bis zu dem Verhältnisse gleicher Atome, wo sie den Höhepunkt erreicht. Gemische von 100 Gew.-Thln. wasserleerem Gyps mit:

	I.	II.	III.	IV.	V.	
	5	10	25	35,2	41,2	G. Th. Aetzkalk
			banden			
	14,2	17,1	19,0	24,1	41,2	p. c. Wasser.

* Man vergleiche: Zeidler, über die Entwässerung des Gypses, im polyt. Journ. Bd. CLXXX S. 471. Er findet die Temperatur, bei welcher der Gyps aufhört rasch zu erstarren, etwas niedriger (200 bis 240° C.) als in obigen Versuchen (gegen 300° C.). Er arbeitete mit geringeren Mengen, etwas über 1 Grm., wobei die Temperatur gleichmässiger auf alle Theile einwirkt.

** Mit dem hier gemeinten und in der Eingangs angezogenen Abhandlung untersuchten Scott'schen Cäment ist eine neuere Erfindung desselben Autors nicht zu verwechseln, welche er „selenitic mortar" nennt. Er macht den gebrannten Kalk mit Wasser an, welchem er vorher etwas Schwefelsäure oder Gyps (5 p. c. dieses letzteren vom Kalk) zusetzt. Der Kalk soll sich alsdann nicht löschen, aber sein 5- bis 6faches Gewicht Sand vertragen und damit rasch und gut erhärten (Chemical News vom 29. September 1871). — Der Zusatz von schwefelsauren Salzen, heisst es an einem anderen Ort (Scientific American vom 26. August 1871) prevents the lime from slacking, which effect is the secret of the whole process."

Je grösser der Betrag an Wasser, welches eine gegebene Mischung bindet, um so mehr neigt sie zum Treiben. Wenn auch bei Gemischen wie No. V (gleiche Atome) die Eigenschaften für das wissenschaftliche Studium am bestimmtesten ausgesprochen sind, so dürften doch Mischungen wie No. I bis III praktische Vorzüge haben, indem sie bei immer noch sehr hervorragenden hydraulischen Eigenschaften nur den dritten Theil, oder halb so viel Wasser binden. Rein mechanisch kann übrigens die Wirkung des Kalkes nicht sein; eine solche würde zwar noch zulassen, dass die Gemische weniger (I bis IV incl.) Wasser, nicht aber dass sie mehr Wasser aufnehmen, als die Bestandtheile einzeln thun würden (No. V). Eine chemische Wirkung muss also wohl vorhanden sein.

Die Wahrheit, dass es neben dem gewöhnlichen schnell stehenden Gyps noch einen langsam erhärtenden mit hydraulischen Eigenschaften giebt, ist im praktischen Leben nichts Neues, wenn auch nicht klar und bestimmt bewusst. Wenn man das Brennen der geringeren Gypssorten in Oefen ansieht und zwar in Oefen, bei denen Feuer und Flamme durch die aufgestapelten Gypsstücke hindurch geht, so muss man sich wundern, dass man so wenig bei den Verbrauchern über „todtgebrannten" Gyps klagen hört. Eben dieser stark und bei hoher Temperatur gebrannte Gyps ist zu einem sehr brauchbaren Baumateriale geworden, welches eine viel grössere Festigkeit annimmt und auch in feuchten Lagen als guter hydraulischer Mörtel gebraucht werden kann und von jeher gebraucht wurde. In Gegenden, wo der Gyps heimisch und billig ist, findet man Gypsmörtel von trefflicher Qualität in den Fundamenten der Bauten; Vf. erinnert in dieser Beziehung an die Ruinen des Klosters Walkenried am Harze etc.

Von einer Anwendung dürfte hydraulischer Gypsmörtel immer auszuschliessen sein, nämlich von der Anwendung im offenen Wasser. In diesem Falle würde die zu grosse Löslichkeit des schwefelsauren Kalkes sich geltend machen und auf die Dauer schaden. Was die Löslichkeit des in der Glühhitze gebrannten Gypses anbelangt, so haben besondere in dieser Hinsicht angestellte Versuche ergeben, dass sich solcher Gyps zwar in gleicher Menge, aber doch ungleich langsamer in Wasser löst als ungebrannter Gyps. Im Platintiegel auf dem Gasgebläse in der Rothgluth gebranntes Marienglas, fein zerrieben und mit grossem Wasser-Ueberschusse zu einer dünnen Milch angerührt, blieb drei Wochen unter stetigem Aufschütteln stehen, so dass das aufgeschwemmte Pulver nicht zusammenbacken konnte. In drei Zeitabschnitten ergaben Proben der klar abgezogenen Flüssigkeit folgende Verhältnisse des gelösten Salzes in Wasser:

1 Grm.	wasserfreier	schwefelsaurer	Kalk	war	gelöst	nach	4	Tagen	in	693	Grm. Wasser
"	"	"	"	"	"	"	8	"	"	460	" "
"	"	"	"	"	"	"	24	"	"	409	" "

Offenbar ist diese selbst unter äusserst begünstigenden Umständen ungemein verlangsamte Löslichkeit des glühend gebrannten schwefelsauren Kalkes nur ein Spiegelbild seiner grösseren Dichte.

Es dürfte von grossem Interesse sein, in Portlandcementfabriken Versuche über den Einfluss der Zerkleinerung auf die Wirksamkeit des Cementes durchzuführen, also über den zweckmässigsten Grad der Zerkleinerung, über die Mischung von feinerem und gröberem Korne, namentlich auch darüber, ob der sandgrobe Theil des käuflichen Cämentes nicht unbeschadet der Güte durch blossen Sand zu ersetzen ist, insofern dieser grobe Theil keine nennenswerthe hydraulische Thätigkeit entwickelt, sich also so ziemlich wie eine Beimischung von Sand verhält. Es sind dies Fragen, welche die Gestehungskosten, bez. den Process sehr nahe berühren. Natürlich wäre zugleich in's Auge zu fassen, ob eine weiter getriebene Zerkleinerung als die übliche dem Cäment keine zu grosse Neigung zum Treiben giebt und ob diese Neigung eventuell durch einen bestimmten Zusatz von Sand wieder aufgehoben werden kann. (Polyt. Journ. **202** 355.)

Technische Notizen.

Englische Patente vom 5. Jan. bis 10. Febr. 1871. R. Irvine, *Darstellung von Phosphaten zur Düngerbereitung.* Die phosphorhaltigen Producte des Handels werden mit Salzsäure behandelt, die Lösung eingedampft, der Rückstand geröstet, bis die freie Phosphorsäure oder der saure phosphorsaure Kalk auf das durch die Behandlung mit Salzsäure entstandene Chlorcalcium eingewirkt hat. In dieser Weise wird das unlösliche dreibasische Salz wieder hergestellt, vereinigt mit einer gewissen Menge Chlorcalciums oder Chlormagnesiums. Man wäscht letztere durch Wasser aus oder zersetzt sie durch eine entsprechende Menge Phosphorsäure. Bei einem anderen Verfahren wird die Salzsäurelösung blos zum Breie eingedampft, die Masse nach dem Erkalten durch Tuch filtrirt, um so viel Flüssigkeit ablaufen zu lassen, dass der Ueberschuss von Chlorcalcium fortgeht; dann wäscht man den Rückstand auf dem Filter in wenig kaltem Wasser und verfährt mit demselben wie vorher. — H. Kenyou u. J. Swindells, *Fabrication von Säuren*, namentlich schwefliger Säure, Schwefels., Salzs. aus den Rückständen der Alkalifabrication. Um schweflige S. und Schwefelsäure zu erhalten, werden Sodarückstände mit den von Eisenpyriten bleibenden Aschen in einem gewöhnlichen Ziegelofen der Einwirkung von atmosphärischer Luft u. überhitztem Wasserdampfe ausgesetzt. — E. Sonstadt, *essigsaures Kali und Natron.* Schwefelkalium (oder Schwefelnatrium) in wässeriger Lösung wird mit Sägespänen zur Trockne eingedampft, der Rückstand verkohlt, aber ohne Anwendung von Rothgluthhitze, die schwarze Masse mit Kalkmilch gekocht, bis ein Theil der Flüssigkeit (filtrirt) sich frei von Schwefel zeigt, die ganze Mischung nun filtrirt, das Filtrat zur Trockne eingedampft und dieser Rückstand gelinde geröstet. Das Product dieser Operation ist ziemlich reines essigs. Alkali. — J. A. Carteron u. E. Rimmel, *Gewebe unentzündbar zu machen.* Gleiche Gewichtsmengen von essigs. Kalk u. Chlorcalcium werden in der doppelten Menge heissen Wassers gelöst und die Lösung verdampft. Das resultirende Doppelsalz in geeigneten Quantitäten Wassers gelöst, dient zum Inprägniren der Stoffe. — J. C. Ridley, *Eisen- und Stahlfabrication.* Es wird zu dem geschmolzenen Eisen oder Stahl Blei oder ein Bleisalz gesetzt, wodurch die Qualität des Eisens bedeutend verbessert und der Raffinirungsprocess beschleunigt wird. Die Hitze muss hoch genug sein. — R. Porter, *Darstellung von Leuchtgas aus flüssigen Kohlenwasserstoffen und anderen Oelen.* Die Retorte ist aufrecht und kegelförmig, mit der engeren Seite nach unten gerichtet und hat im Inneren eine rundum laufende Rinne, in welche die zu verarbeitende Flüssigkeit mittels eines Hebers aus einem Reservoir einströmt. In dieser Rinne fliesst dann das Oel langsam an den Wänden der Retorte hinab. — R. F. Smith, *Gewinnung metallischen Antimons.* Die gepulverten Erze werden in heisse Salzsäure eingetragen, die Chlorantimonlösung wird abgezogen und in dieselbe Zink oder Eisen eingeführt. Man wäscht und trocknet den Niederschlag und schmilzt ihn in Tiegeln unter einer Kohlenstaubdecke zu Klumpen. — W. Lorbery. Um *Seife ihrer Härte zu berauben*, setzt man 10 p. c. einer Lösung von Gluten in Aetzkali zu. — O. Phall. Ein *Anstrich für Schiffböden* besteht aus einem Gemenge von Zink- oder Bleiweiss, Talg und Kreosot, oder Carbolsäure, oder auch Pikrinsäure. Die besten Verhältnisse sind: $1^1/_2$ Gallonen Kreosot (oder Carbolsäure), oder eine geringere Menge Pikrinsäure, 34 Pfd. Zink- oder Bleiweiss, 112 Pfd. Talg. In heissen Klimaten mögen hierzu noch etwa 7 Pfd. Harz gesetzt werden. — J. W. Chambers. Ein künstliches Feuermaterial wird aus Coaksstaub, bituminöser Kohle und Kalk mit Kreosol in verschiedenen Mengenverhältnissen dargestellt, indem man die Mischung zusammen reibt und dann in Formen presst. — T. Rowan, *Farbstoffe.* Kohlensaures Manganoxydul, erhalten durch Niederschlagen des in der Chlorfabrication als Nebenproduct auftretenden Manganchlorürs mittels eines Carbonates, wird in einem verschlossenen Gefässe, das nur einen Ausgang für Gas und Dämpfe besitzt, erhitzt, wodurch man ein sehr schön grünes Pulver, wohl geeignet zu einer Anstrichsfarbe, erhält. Ferner erhält man durch Erhitzen von Braunstein an der Luft einen guten braunen Farbstoff und eine schwarze Farbe, wenn man diese Operation bei gelinder Hitze ausführt. Die letzteren beiden Pigmente können auch durch Erhitzen von Manganchlorid dargestellt werden. — B. H. Sloper und F. JJ. Washer. *Behandlung von Cloakenstoffen.* Die Cloakenmasse wird mit Alkali oder einer alkalischen Erde versetzt, um die stickstoffhaltigen Bestandtheile zu zerstören u. ohne faulende Gährung in Ammoniak überzuführen. Hierauf werden ein lösliches Magnesiasalz und ein lösliches Phosphat in geeigneten Verhältnissmengen zugefügt und so ein Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia erhalten. Wenn nöthig, werden auch desinficirende Stoffe angewendet. — P. Holland, *Anilin-Violet.* Rosanilin wird in einem verschlossenen Gefässe mit Jod- oder Bromkalium (oder -Natrium), Schwefelsäure u. Holzgeist etwa 3 St. lang bei 120—130° digerirt. Hierauf wird das Gemisch, dem eine kleine Menge Aetznatrons ($^1/_3$ vom Gewichte des Jodids od. Bromids) zugesetzt ist, wieder erhitzt, doch nur bis auf 100°. Nach dem Abdestilliren des Holzgeistes wird der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, dann in Salz- oder Essigs. gelöst u. die Lösung zu einem Breie eingedampft. Das so erhaltene Violet ist in Wasser löslich. — C. Baly, *Behandlung von Cloakenstoffen.* Der Cloakeninhalt wird in Kufen oder sonst geeigneten Behältern mit 1 Thl. Holzkohle und 2 Thln. gelöschten Kalkes auf je 5 Thle. Cloakenmasse vermengt. (Ber. Chem. Ges. **4.** 853.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 2. **Chemisches Central-Blatt.** 10. Januar 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Edm. Becquerel; Ch. Sainte Claire-Deville, Ueber die Kälte am 9. Dec. 1871 an verschiedenen Orten Frankreichs. (C. r. **73**. 1418.)

Delaunay, Ueber die Kälte im Dec. 1871. (C. r. **73**. 1413.)

Becquerel und **Edm. Becquerel,** Ueber den Einfluss des Schnees auf die Temperatur von mit Rasen bedecktem und nacktem Boden in verschiedener Tiefe. (C. r. **73**. 1415.)

Rüdorff; Martius; Chancel; Mousson; Boussingault, Ueber das *Gefrieren des Wassers.* (Poggend. Ann. **144**. 326.)

E. Villari, Ueber die *Wärmeentwickelung beim Ausziehen des Kautschuks.* (Pogg. Ann. **144**. 274.)

C. Marignac hat die Versuche von A. Ditte über den *Einfluss, welchen das Glühen gewisser Metalloxyde auf die bei ihrer Auflösung in Säure entwickelte Wärmemenge* ausübt (C.-Bl. 1871. 530) wiederholt und ist zu anderen Resultaten gelangt. Während Ditte nämlich eine auffallende Steigerung der Auflösungswärme beobachtete, in dem Maasse, in welchem das Oxyd vor dem Auflösen stärker erhitzt war, findet M., dass das Glühen keinen Einfluss ausübt. Er fand die Wärmemenge, welche für 1 Grm. Magnesia beim Auflösen in Schwefelsäure frei wurde, im Mittel: Wenn das Oxyd auf 440° erhitzt war = 874 Cal., wenn es bei dunkler Rothglühhitze geglüht war = 875 Cal., und nachdem es bei lebhafter Rothglühhitze geglüht war = 867 Cal. Für 1 Grm. Zinkoxyd fand er unter gleichen Umständen im Mittel: 261 Cal., 266 Cal. und 264 Cal. Er schliesst aus diesen Beobachtungen, dass die Versuche von Ditte eine Fehlerquelle eingeschlossen haben. (Arch. scienc. phys. et nat. **42**. 209.)

J. Schmulewitsch, Ueber den Einfluss der *Wärme auf die Elasticität des Kautschuks.* (Poggend. Ann. **144**. 280.)

G. Quincke, Ueber *Elektrolyse und Elektricitätsleitung durch Flüssigkeiten.* (Poggend. Ann. **144**. 161.)

E. Ketteler, Ueber *den Einfluss der astronomischen Bewegungen auf die optischen Erscheinungen;* die Aberration der Lichtbrechung. (Poggend. Ann. **144**. 287.)

L. Schoenn schlägt vor, *cylindrische Linsen bei Spectralbeobachtungen* anzuwenden. (Poggend. Ann. **144**. 334.)

A. J. Angström, Ueber die *Spectra der einfachen Gase.* (Poggend. Ann. **144**. 300; C.-Bl. 1871. 769.)

2. Allgemeine Chemie.

H. Kolbe rügt die *chemische Ungebühr und Unsitte,* deren sich A. Béchamp u. E. Ritter schuldig machen, indem sie bei ihren Mittheilungen über die Oxydation der Eiweisskörper durch übermangansaures Kali (C.-Bl. 1871. 308. 788; 1872. 21) mit keiner Silbe der Widerlegungen gedenken, welche dagegen von Staedeler und Loew (C.-Bl. 1858. 90; 1870. 807)

beigebracht worden sind, sondern einfach bei ihren Behauptungen bleiben, ohne dieselben durch Analysen zu beweisen. (Journ. pract. Chem. [N. F.] **4**. 399 u. 404.)

Ed. Linnemann hat eine *wesentliche Verbesserung in der Methode der fractionirten Destillation* angebracht. Dieselbe besteht darin, dass das aufsteigende Rohr aus dem Destillationsgefässe verlängert ist und in dasselbe übereinander mehrere fingerhutartige Näpfchen aus Platindrahtnetz eingeschoben sind. Die Dämpfe kühlen sich ab und die schwer siedenden Theile des Destillates füllen die Näpfchen zum Theil an, wodurch die Dämpfe der leichter siedenden Theile genöthigt sind, durch diese Flüssigkeiten hindurch zu gehen, um sich daselbst förmlich zu waschen. Die Näpfchen sind so gewählt, dass sich immer mehr Flüssigkeit in ihnen verdichtet als zurückfliessen kann, so dass man von Zeit zu Zeit die Lampe entfernen, ja sogar das Destillationsgefäss durch Daraufblasen ein wenig abkühlen muss. Der Werth des Platindrahtnetzaufsatzes ist ein zweifacher. Erstens ermöglicht er die Reinigung organischer Flüssigkeiten durch fractionirte Destillation in einer Vollkommenheit, wie sie bis jetzt nicht erreicht werden konnte. Zweitens giebt er den Siedepunktsbestimmungen organischer Flüssigkeiten hierdurch, und dadurch, dass er alle sogen. Ueberhitzungserscheinungen vollständig beseitigt, einen Genauigkeitswerth, welcher denselben bis jetzt fehlte. Einige wenige Versuche überzeugen, dass die zwischen der unregelmässig siedenden Flüssigkeit und der Thermometerkugel liegenden Metallmassen durch ihre kühlende und verdichtende Wirkung jedes ruckweise Steigen des Quecksilberfadens verhindern und alle Erscheinungen der sog. Ueberhitzung der Dämpfe paralysiren. Eine hinreichend fortgesetzte Reinigung durch Fractioniren, wobei die einzelnen Fractionen dem Gewichte nach bestimmt werden, um so die Hauptfraction zu finden, und diese nur dann als rein angenommen wird, wenn sie auch bei wiederholter Destillation nur so viel an Gewicht verliert, als der durchschnittliche Destillationsverlust ausmacht, im Vereine mit der ersterwähnten Thatsache, reduciren die Unsicherheit in der Bestimmung der Siedepunkte erfahrungsgemäss im Durchschnitte auf 0,09° C. Bei solchen mit Hülfe des Platindrahtnetzaufsatzes als rein dargestellten Substanzen darf als Merkzeichen angenommen werden, dass, wenn einmal nach vollständiger Erwärmung aller Theile des Apparates und der Thermometerkugel eine Constanz im oberen Niveau des Quecksilberfadens erreicht ist, das Thermometer sich über diese Grenze auch bis zum letzten Tropfen kaum merklich mehr erhebt, sondern sofort fällt, sobald die Menge der im Destillationsgefässe vorhandenen, dort natürlich bereits überhitzten Dämpfe nicht mehr ausreicht, um Flüssigkeit überdestilliren zu lassen. Der verdichtete Rückstand, für sich unter möglichst gleichen Verhältnissen in kleineren Apparaten destillirt, geht dann immer fast vollständig noch bei der gleichen Temperatur über. Das Platindrahtnetz ist aus pferdehaardickem Platindrahte geflochten und die Maschen ca. 0,75 □Mmtr. gross. Die Näpfchen formt man sich leicht aus quadratischen Stückchen des Netzes durch Einpressen in eine aus Buxbaumholz gefertigte Form mittels Stempel. (Ann. Chem. Pharm. **160**. 195.)

3. Anorganische Chemie.

H. Kolbe, Ueber *Zersetzung der löslichen Schwefelmetalle durch Wasser*. Jul. Thomsen gelangt bei seinen thermochemischen Untersuchungen u. A. zu dem Resultate, dass der Schwefelwasserstoff als eine einbasische Wasserstoffsäure von der Formel H.SH zu betrachten sei, in welcher nur das eine Aequivalent Wasserstoff sich auf nassem Wege durch Barium, Natrium oder Ammonium ersetzen lasse. Die Lösungen der normalen Schwefelmetalle in Wasser, z. B. Schwefelnatrium, seien hiernach als Mischungen von Hydraten und Sulphhydraten zu betrachten; in wässeriger Lösung existirten die Schwefelmetalle nur als Sulphhydrate von der Formel: R.SH. Das Radical SH vertrete die Stelle des Chlors in der Chlorwasserstoffsäure. Aus der Analogie des Schwefelwasserstoffes mit dem Wasser folge, dass das Wasser ebenfalls als eine einbasische Säure zu betrachten sei und dass die rationelle Formel des Wassers H.ΘH sein müsse. Hierzu bemerkt Kolbe: Mit dem Satze, dass die löslichen Schwefelmetalle in wässeriger Lösung nur als Sulphhydrate existiren, steht die längst bekannte Thatsache im Zusammenhange, dass festes Einfach-Schwefelbarium nach dem Auskochen mit Wasser und beim Erkalten der heissen Lösung Krystalle von Bariumsulphhydrat und Bariumoxydhydrat giebt; trotzdem ist jener Satz nur bedingt richtig. Die Krystalle nämlich, welche man erhält, wenn man 1 Vol. starker Natronlauge mit Schwefelwasserstoff vollständig sättigt, dem man ein gleich grosses Volumen derselben Natronlauge hinzufügt, enthalten 9 Molecule Krystallwasser. Man kann sie als $Na_2S + 9H_2\Theta$ oder nach Thomsen's Auffassung als NaSH + NaΘH + $8H_2\Theta$ betrachten. Wäre letzteres richtig, so könnte man erwarten, dass jene wässerige Lösung beim Erhitzen mit einer Lösung von ätherschwefelsaurem Kali Aethylsulphhydrat und nicht Einfach-Schwefeläthyl liefert. In der That gewinnt man durch Kochen verdünnter wässeriger Lösungen jener Körper im Destillate neben Einfach-Schwefeläthyl reichliche Mengen von Merkaptan. Versuche von **Müller**, welche auf Kolbe's Veranlassung ausgeführt wurden, haben indess bewiesen, dass man um so reichlichere Ausbeute an Einfach-Schwefeläthyl erhält, je weniger Wasser dabei

zur Anwendung kommt, und dass mit der Menge des Wassers die Menge des Schwefeläthyls ab-, die des Merkaptans zunimmt. Enthielte, wie THOMSEN glaubt, die wässerige Lösung von Einfach-Schwefelnatrium nicht mehr dieses, sondern ein Gemenge von Natriumsulphhydrat und Natronhydrat, so würde daraus durch Behandlung mit ätherschwefelsaurem Kali kein Einfach-Schwefeläthyl, sondern es müsste nur Aethylsulphhydrat erhalten werden. Die Erfahrung, dass eine wässerige Lösung von Einfach-Schwefelnatrium selbst bei ziemlich starker Verdünnung immer noch eine beträchtliche Menge Einfach-Schwefeläthyl neben Merkaptan liefert, beweist, dass die wässerige Lösung von Einfach-Schwefelnatrium neben Natriumsulphhydrat und Natronhydrat immer auch noch Einfach-Schwefelnatrium wirklich enthält. THOMSEN's Satz wird daher folgendermaassen zu modificiren sein: Die löslichen Schwefelmetalle erfahren bei ihrer Auflösung in Wasser durch dieses letztere eine Zersetzung, welche sich leicht aus dem Umstande erklärt, dass die Metalle der Schwefelverbindungen zu dem Sauerstoffe des Wassers, wie es scheint, nahezu gleiche oder in gewissem, für jedes einzelne Metall noch zu ermittelndem Grade nahe kommende Verwandtschaft besitzen, wie zu dem Schwefel. In Folge dessen werden solche Schwefelmetalle nur eine partielle Veränderung in Metallsulphhydrat und Metalloxydhydrat, $M_2S + H_2\Theta = MSH + M\Theta H$, erfahren, wenn wenig Wasser vorhanden ist, es wird aber diese Umsetzung um so weiter gehen, je mehr Wasser hinzukommt, und bei einer sehr grossen Menge Wasser wird die Lösung nur noch sehr kleine Mengen des Einfach-Schwefelmetalles gelöst enthalten. Damit wird sogleich die Hypothese hinfällig, dass der Schwefelwasserstoff eine einbasische Säure und als Verbindung von H mit SH zu betrachten sei. Ebenso ist die Ansicht, das Wasser sei eine einbasische Säure, irrig u. nicht motivirt. (Journ. pract. Chem. [N. F.] **4.** Sep.-Abdr.)

H. Kolbe, Ueber die reducirenden Wirkungen des vom *Palladium absorbirten Wasserstoffgases*. Vf. hatte von FRANKLAND 50 Grm. schwarzen pulverförmigen Palladiums erhalten, womit er **Michael Saytzeff** veranlasste, Versuche anzustellen. Er fand, dass, als er Chlorbenzoyl im Strome von Wasserstoff dampfförmig über mässig stark erhitzten Palladiummohr streichen liess, ein grosser Theil des Chlorbenzoyls unter Entwickelung von Salzsäure in ein durch verdünnte Natronlauge nicht verändertes Oel von angenehmem Bittermandelölgeruche übergeht, welches mit saurem schwefligsauren Natron nur wenig einer krystallisirbaren Verbindung liefert, und, wie es scheint, hauptsächlich aus *Benzylalkohol* besteht. Mit Platinschwamm in gleicher Weise behandelt, erfuhr das Chlorbenzoyl jene Verwandlung nicht. Ferner hat S. gefunden, dass Nitrobenzol, in Dampfform mit Wasserstoffgas über Palladium geleitet, zu Anilin reducirt wird. Er ist eben damit beschäftigt, weiter zu prüfen, ob es gelingt, auch Benzoësäure selbst, oder wenigstens Benzoësäureanhydrid, in Benzylalkohol, Essigsäure in Aethylalkohol überzuführen u. s f. (Journ. pract. Chem. [N F.] **4.** Sep.-Abdr.)

J. E. Thorpe ist geneigt, das von ihm früher beschriebene Chrom-Chlorochromat (C.-Bl 1870. 197) für dieselbe Verbindung zu halten, welche neuerlich E. ZETTNOW (C.-Bl. 1871. 532) beschrieben hat. Dabei erwähnt er, dass die Darstellung dieses Körpers sehr leicht gelingt, wenn man gewöhnliches Chromoxychlorid in verschlossenen Gefässen erhitzt. (Pogg. Ann. **144.** 329.)

Schultz-Sellack, Bemerkungen zu einem Aufsatze von W. WERNICKE (C.-Bl. 1871. 385). W. WERNICKE unterscheidet zwei *Zustände des Jodsilbers*. Er nimmt an, dass das Jodsilber bei höherer Temperatur, wo seine Farbe rothgelb ist, sich in einem Zustande der Zersetzung befinde und freies Jod enthalte; die letztere Ansicht wird nur dadurch motivirt, dass Jod ebenfalls roth ist. W. giebt ferner an, dass das geschmolzene Jodsilber beim Abkühlen bei einer gewissen Temperatur plötzlich in einen anderen Zustand übergehe, indem seine Farbe hellgelb, sein Brechungsvermögen geringer werde. Die Beschreibung dieses Vorganges erscheint dem Vf. besonders seltsam. „Plötzlich verschwindet das prächtige, aus Roth, Gelb und Grün bestehende Spectrum und es entwickelt (?) sich bei weiterer Abkühlung bald darauf (?) ein weit weniger lichtstarkes, aber fast doppelt so langes Spectrum mit allen Farben und namentlich einem langen blauvioletten Theile. Dieses Spectrum ist weniger brechbar als das vorige (?). Die Farbe des Jodsilbers geht während der plötzlichen Aenderung des Spectrums vom intensiven Gelb in Gelblichweiss über; die Durchsichtigkeit nimmt dabei ab.“ Vf. hat in dem Aufsatze über die Veränderung der Silberhaloidsalze im Lichte angegeben, dass Jod-, Brom- und Chlorsilber beim Erhitzen eine rothe Farbe annehmen, ferner, dass geschmolzenes Jodsilber beim Abkühlen seine Farbe allmälig aus Braunroth in Hellgelb ändert und beim Abkühlen nach dem Erstarren zerspringt, so dass nur kleinere Stücke zuweilen zusammenhängend und durchsichtig bleiben, wie sich z. B. auch das geschmolzene Chlorblei verhält. Bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt das Jodsilber schon in äusserst dünner Schicht alles Licht brechbarer als die Linie G. Seine Ansicht, dass das Jodsilber durch Belichten in einen Dissociationszustand versetzt wird, resp. bei Ueberschuss von Jod seine Cohäsion verliert und in Pulver zerfällt, glaubt er hinreichend begründet zu haben. (Pogg. Ann. **144.** 331.)

4. Organische Chemie.

a. Reihe der fetten Körper.

Ed. Linnemann hat folgende Verbindungen aus der Reihe der fetten Körper rein dargestellt und die Siedepunkte der flüchtigen derselben mittels des auf S. 18 angegebenen Apparates genau bestimmt: Jodäthyl, benzoësauren Aethyläther, essigsauren Aethyläther, propionsauren Aethyläther, buttersauren Aethyläther, Acetylalkohol, Bromäthyl, Chloräthyl, Essigsäure, Propionsäure, propionsauren Aethyläther, propionsauren Kalk, propionsaures Silber, propionsaures Blei, normale Buttersäure, buttersauren Aethyläther, buttersaures Silber, buttersauren Kalk, buttersauren Baryt. Ferner hat er Propyl- und Butylalkohol aus den alkoholischen Gährungsproducten von Getreide und Melasse abgeschieden, und giebt schliesslich ein Verfahren an zur Trennung von Jodäthyl, Jodpropyl u. Jodbutyl. (Ann. Chem. Pharm. **160.** 195.)

E. Erlenmeyer, *Darstellung von absolutem Alkohol.* Die bisher gebräuchlichen Verfahrungsweisen zur Darstellung grösserer Mengen von absolutem Alkohol sind meist sehr zeitraubend, da die in Anwendung kommenden Entwässerungsmittel, wie kohlensaures Kali, entwässerter Kupfervitriol, entwässertes gelbes Blutlaugensalz, Aetzkalk, Aetzbaryt etc. dem Weingeiste das Wasser erst bei längerer Einwirkung entziehen. Mit den drei erst genannten Substanzen ist es selbst bei mehrtägiger Berührung und häufigem Schütteln nicht möglich, vollkommen absoluten Alkohol zu erzielen. Mendelejeff, der bei seiner Arbeit über die Verbindungen des Weingeistes mit Wasser die verschiedenen Mittel zur Darstellung absoluten Alkoholes einer eingehenden Prüfung unterzogen hat, erklärt den Aetzkalk für das practischste Entwässerungsmittel des Weingeistes. Er sagt, die Stücke des Aetzkalkes müssen den Alkohol, der mindestens ein spec. Gew. von 0,792 bei 20° haben muss, überragen. Nach 2 Tagen ist alles Wasser entzogen. Will man aber schon nach 2—3 St. destilliren, so ist ein vorhergehendes halbstündiges Erwärmen auf 50—60° nothwendig. Bei diesem Verfahren sind aber nur die mittleren Portionen des Destillates wasserfrei zu bekommen. Vf. hat das Mendelejeff'sche Verfahren dahin abgeändert, dass er den Weingeist mit dem Kalke während 1/2 bis 1 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, dann den Kühler umkehrt und den Alkohol abdestillirt. Er hat so das ganze Destillat in wasserfreiem Zustande erhalten. Enthält der Weingeist mehr als 5 p. c. Wasser, so ist es nur nöthig, ihn zwei- oder mehrmal derselben Behandlung zu unterwerfen. Ist der Weingeist sehr wasserhaltig, so darf man nicht gleich bei der ersten Kochung den Kalk über die Flüssigkeit hervorragen lassen, man füllt am besten den Raum, welchen der Alkohol einnimmt, nur zur Hälfte mit Kalkstücken an, weil sonst das Gefäss durch die rasche Hydratbildung auseinander getrieben werden kann. Immerhin lassen sich auf diese Weise mehrere Liter Weingeist in einigen Stunden in absoluten Alkohol überführen. (Ann. Ch. Pharm. **160.** 249.)

Ed. Linnemann, Ueber die *Lagerungsformel des Allylalkoholes.* Die Frage über die Lagerungsformel des Allylalkoholes, d. h. der Umstand, ob der Allylalkohol die Methylgruppe enthalte oder nicht, ist nach Mancher Dafürhalten, trotz des Oxydationsversuches von Tollens und einiger anderer einschlägiger Versuche, noch nicht entschieden. Vf. hat eine Reaction an der Hand, welche diese Frage endgültig entscheiden muss; und seit längerer Zeit, bei der Wichtigkeit dieser Frage, für dieselbe interessirt, hat er sich vorgenommen, dieselbe zu lösen, kam jedoch, bei mannigfach laufenden anderen Arbeiten, bis jetzt über die Darstellung des Rohmateriales für diese Versuche nicht hinaus. Er kündigt also einstweilen hiermit diesen Versuch an. Nach einer Reihe von Beobachtungen hat sich die allgemeine Regel ergeben, dass bei Zersetzung der salpetrigsauren Aminbasen der dabei entstehende Alkohol stets einmal die Methylgruppe mehr enthält als die ursprüngliche Aminbase, so lange die Natur der Aminbase die Neubildung einer Methylgruppe bei gleichbleibendem Kohlenstoffgehalte zulässt. So entsteht aus dem normalen Propylamine Isopropylalkohol, aus dem normalen Butylamine Isobutylalkohol, aus dem Isobutylamine Trimethylcarbinol. Lässt aber die Natur der Aminbase die Neubildung einer Methylgruppe nicht mehr zu, so entsteht bei Zersetzung der salpetrigsauren Aminbase der zugehörige Alkohol: so aus Isopropylamin Isopropylalkohol, aus Trimethylcarbinolamin Trimethylcarbinol. Enthält nun der Allylalkohol die Methylgruppe, so muss das salpetrigsaure Allylamin bei seiner Zersetzung den ursprünglichen Allylalkohol mit all seinen bekannten Eigenschaften liefern, oder es entsteht Aceton. Enthält aber der Allylalkohol die Methylgruppe nicht, so muss ein neuer, von dem bereits bekannten Allylalkohol verschiedener, die Methylgruppe enthaltender Alkohol entstehen, oder, falls dieser existenzunfähig ist, ein isomerer Körper, also Propylenoxyd oder Propylaldehyd. Die Frage wird in bestimmter Weise endgültig entschieden werden. (Ann. Chem. Pharm. **160.** 251.)

b. Reihe der aromatischen Körper etc.

H. Limpricht und **H. Schwanert**, Ueber *Toluylenalkohol*, *Isotoluylenalkohol* und *Stilbenalkohol;* ausführlicher Bericht. (Ann. Ch. Pharm. **160.** 177; C.-Bl. 1871. 723.)

A. Béchamp bemerkt zu der Mittheilung von **E. Ritter** (C.-Bl. 1871. 788), dass er die daselbst angegebene Methode der *Oxydation stickstoffhaltiger Körper durch übermangansaures Kali* schon vor 15 Jahren und neuerlich wieder (C.-Bl. 1871. 308) angewendet und dadurch Harnstoff und in verschiedenen Fällen ein anderes krystallisationsfähiges Product erhalten habe. Er habe seine Untersuchungen auf Albumin, Gluten, Syntonin des Ochsen und des Hundes, sowie auch auf Blutkörperchen ausgedehnt und sei überzeugt, dass Ritter ihm die Sorge, diese Untersuchungen fortzusetzen, überlassen werde. (C. r. **73.** 1323.) — **H. Tappeiner** war durch die Entschiedenheit, mit welcher Béchamp (a. a. O.) das Auftreten von Harnstoff unter den Zersetzungsproducten des Eiweisses durch übermangansaures Kali trotz der Widerlegung Städeler's (C.-Bl. 1858. 90) zu behaupten fortfuhr, veranlasst, diese Versuche zu wiederholen, und ist dabei zu demselben Resultate gekommen, welches Städeler, und vor Kurzem auch Loew (C.-Bl. 1870. 807) erhalten hatten. In vier Versuchen, die genau nach Béchamp's Vorschriften ausgeführt wurden, fand er schliesslich die Verbindung, die sich nach Béchamp grösstentheils in Alkohol lösen und dann mit Salpetersäure eine Fällung von salpetersaurem Harnstoffe geben soll, in Alkohol unlöslich und aus nichts als aus salpetersaurem Baryt bestehend, dem noch etwas organische Masse anhaftete. Nur in einem Falle gelang es ihm, durch Alkoholbehandlung eine geringe Menge einer krystallinischen organischen Substanz, die aber kein Harnstoff war, zu gewinnen. Verdampfung der gleich nach der Oxydation erhaltenen Flüssigkeit hingegen gab jederzeit reichlichen Rückstand an organischer Masse, die sich bei näherer Untersuchung als stickstoff- und auch noch als schwefelhaltig erwies. Die Hoffnung, aus dieser Masse irgend einen vielleicht schwefelhaltigen Körper zu isoliren, gab die Veranlassung zu drei neuen, nach einer etwas modificirten Methode unternommenen Versuchen, die zwar nicht zu den erwarteten Resultaten führten, als Vorarbeit für künftige Versuche aber doch nicht werthlos sind. 20 Grm. trocknen Hühnereiweisses wurden mit 200 Grm. übermangansauren Kalis und 500 C.-C. Wasser auf dem Wasserbade bis zur völligen Entfärbung erhitzt. Die dabei mit den Wasserdämpfen entweichenden Gase rochen stark nach Methylamin und Ammoniak. Hierauf wurde die Flüssigkeit vom Braunsteine abfiltrirt und, mit Schwefelsäure schwach angesäuert, in einer Retorte destillirt. Das Destillat, welches sauer reagirte und stark nach Capronsäure roch, wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und eingedampft. Da das Verhalten der so gewonnenen Salze erkennen liess, dass man es blos mit einem Gemenge von fettsauren Barytsalzen zu thun hatte, wurde eine weitere Trennung derselben unterlassen, da ja nur das Auftreten der Fettsäuregruppe im Allgemeinen unter den Zersetzungsproducten des Eiweisses für die Erkennung der Constitution desselben von Wichtigkeit ist, das Entstehen dieser oder jener niederen Fettsäure hingegen nur abhängt von der bald mehr bald weniger weit gegangenen Oxydation eines aus dem Eiweisse abgespaltenen, der Fettsäuregruppe zugehörigen Körpers. Der Rückstand in der Retorte wurde vom auskrystallisirten schwefelsauren Kali abgegossen und mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherauszug reagirte sauer und hinterliess nach dem Verdunsten einen gelblich gefärbten krystallinischen Rückstand, der alle Eigenschaften der Benzoësäure besass, was auch durch die Analyse des Kalksalzes bestätigt wurde. Der in Aether nicht lösliche Rückstand wurde zur Entfernung des gelösten schwefelsauren Kalis mit salpetersaurem Quecksilber gefällt, der Niederschlag gut gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Im Filtrate davon fällte salpetersaures Silber einen weissen, körnig krystallinischen Körper, der mit Wasser gewaschen und analysirt, sich als oxalsaures Silber erwies. Im Filtrate blieb noch stickstoffhaltige organische Substanz gelöst, auf deren Gewinnung ein dritter Versuch hinzielte, bei dem das schwefelsaure Kali statt durch salpetersaures Quecksilber durch Versetzen der Flüssigkeit mit absolutem Alkohol entfernt, diese dann zur Entfernung der Schwefel- und Oxalsäure mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, filtrirt und eingedampft wurde. Es zeigten sich blättchen- und drusenförmige Krystallmassen, die nach wiederholtem Umkrystallisiren ganz das Aussehen von Leucin darboten, was auch durch die Analyse der Kupferverbindung bestätigt wurde. Da nun Leucin durch übermangansaures Kali in alkalischer Lösung zu Oxalsäure und Valeriansäure oxydirt wird, so muss wohl angenommen werden, dass in diesem Versuche die Oxydation weniger weit gegangen und das Leucin analog seiner Bildung aus thierischen Stoffen durch Behandlung mit Mineralsäuren erst bei der Destillation mit Schwefelsäure aus Körpern abgespalten worden sei, welche selbst nur unvollständige Zersetzungsproducte des Eiweisses gewesen waren. In der Mutterlauge des Leucins mussten aber noch andere stickstoffhaltige Spaltungsproducte enthalten sein, denn wenn man sie mit dem Knop'schen Reagens behandelte, so gab sie noch merkliche Mengen freien Stickstoffes aus, eine Erscheinung, die bei der erwiesenen Abwesenheit von Ammoniaksalzen nur auf eine ganz bestimmte Körpergruppe schliessen lässt. — Diese Versuche wurden in

Ludwig's physiologischem Laboratorium zu Leipzig ausgeführt. (Ber. d. k. sächs. Ges. der Wiss. zu Leipzig; Journ. pract. Ch. [N. F.] 4. Sep.-Abdr.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

E. Bourgoin fand, dass das *Cathartin* aus Chrysophansäure, rechtsdrehendem Zucker und einer neuen Substanz, die er *Chrysophanin* nennt, besteht. Um letzteres aus dem Cathartin abzuscheiden, zieht man die Chrysophansäure mit Aether aus, fällt mit basisch essigsaurem Blei und zersetzt den Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff. Das aus dem Filtrate erhaltene Chrysophanin ist nur ein geringer Theil des in der Senna enthaltenen. Um grössere Mengen davon darzustellen, verfährt man besser folgendermaassen. Man bereitet sich aus wenigstens 1 Kilogrm. Senna einen concentrirten Auszug, scheidet die schleimige Substanz durch Alkohol ab, fällt die klare Lösung mit neutralem essigsauren Blei, entfernt das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff und dampft zur Syrupdicke ein. Den Rückstand behandelt man mit Alkohol von 90°, wonach das Chrysophanin in dem ungelösten Theile verbleibt. Diesen löst man in wenig Wasser, fällt mit starkem Alkohol u. wiederholt dieses Verfahren, bis der Alkohol farblos erscheint. Hierauf trocknet man über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Ueber die Eigenschaften des Chrysophanins wird Vf. später ausführlicher berichten. (C. r. **73**, 1449.)

P. Beit, Ueber den *Einfluss verschiedenfarbigen Lichtes auf die Vegetation*. Vf. hat Pflanzen in verschiedenem Lichte wachsen lassen und schliesst aus seinen Resultaten Folgendes: Das grüne Licht ist für die Pflanze fast ebenso schädlich als die Dunkelheit; gleichwohl ist es nicht ohne Einfluss, denn die stark heliotropen Pflanzen neigen sich nach dem grünen Lichte mehr als nach rothem, und nach diesem mehr als nach der Dunkelheit. Das Roth ist ebenfalls nachtheilig, obwohl etwas weniger. Gelbes Licht ist weit weniger schädlich als grünes und rothes, doch mehr als blaues. Schliesslich aber kann man behaupten, dass alle Farben für sich schädlich sind, und dass nur weisses Licht wirklich zuträglich ist. Daher sollen die Gärtner von dem Gebrauche farbiger Gläser in den Gewächshäusern vollständig absehen. (C. r. **73**. 1444.)

Eug. Riesler, Untersuchungen über die *Verdunstung des Bodens u. der Pflanzen*. (Arch. scienc. phys. et nat. **42**. 220.)

Pasteur erwiedert auf die *Untersuchungen* Liebig's *über die Gährung* in einer der Pariser Akademie vorgelegten Note. Wollte er, so äussert sich Pasteur, eine eingehende Kritik der Arbeit Liebig's liefern, so müsste er derselben Schritt für Schritt folgen und dann wäre es wohl nöthig, eine fast ebenso lange Abhandlung zu schreiben wie Liebig. Dazu habe er keine Zeit, sondern wolle nur auf die beiden hauptsächlichsten Einwürfe eingehen, welche ihm Liebig gemacht habe. Dies thut er, nicht indem er neue Thatsachen beibringt, sondern indem er sich auf seine früheren Arbeiten zurückbezieht. Liebig bestreite, dass man Bierhefe- und Alkoholgährung in einer salzhaltigen Zuckerlösung, in der man eine sehr geringe Menge Hefe vertheilt, erzeugen könne. Für Liebig ist die Gährung eine mit dem Zerfallen der Hefe in Zusammenhang stehende Erscheinung; für Pasteur dagegen hängen die eigentlichen Gährungserscheinungen mit dem Leben der Hefe zusammen. Für die Milchsäuregährung z. B. hat er nachgewiesen, dass in einer Lösung von reinem krystallisirten, milchsauren Kalk, dem man etwas phosphorsaures Ammoniak, Magnesia und Kali, sowie geringe Mengen von schwefelsaurem Ammoniak mit etwas Milchsäure vermengt zusetzt, nach einigen Tagen die Milchsäure verschwunden ist und dafür eine grosse Menge neuer Vibrionen entstanden ist. So lange noch milchsaurer Kalk vorhanden ist, vermehren sich die Vibrionen. Die anderen Fermente verhalten sich ähnlich. Für die Bierhefe aber ist der Nachweis etwas schwieriger, weil andere Organismen interveniren und die Entwicklung der Hefe stören können. Gewisse Infusorien, das Milchsäureferment, verschiedene Mucedineen können sich in der Flüssigkeit entwickeln und die Vermehrung des Alkoholfermentes aufhalten. Dies sind die Schwierigkeiten, welche Liebig hatte und die er nicht gewusst hat zu heben. Was die Essiggährung betrifft, so hält Pasteur nach wie vor daran fest, dass dieselbe nur unter Mitwirkung des Essigfermentes Mycoderma Aceti vor sich geht; es existire in keinem Lande der Welt ein Tropfen Wein, der nur in Berührung mit Luft sauer werde, ohne dass vorher Micoderma Aceti darin vorhanden gewesen. Liebig bestreite es und führe den Essigbildungsprocess auf eine einfache Oxydation zurück. Er führe u. a. in seiner Abhandlung die Essigfabrik von Riemerschmid, eine der grössten und bestgeführten in Deutschland, an, in welcher der verdünnte Alkohol während des ganzen Betriebes keinen fremden Zusatz erhalte; Hobelspähne, welche in den Essigbildern dieser Fabrik seit 25 und 30 Jahren ununterbrochen in Gebrauch waren, zeigten sich frei von Mycoderma Aceti. Dies scheint allerdings für Liebig's Ansicht entscheidend zu sein. Denn man begreift nicht die Entstehung einer Pflanze innerhalb einer Flüssigkeit, welche frei von den zu ihrer Ernährung nöthigen Bestandtheilen ist. Ferner habe Liebig bei der Besprechung von Pasteur's Untersuchungen über die Bierhefe in dem ersten Theile seiner Abhandlung hervorgehoben, dass Pasteur Bierhefe, welche schwefelhaltig ist, erzeugt zu

haben glaube innerhalb einer Flüssigkeit, welche frei von Schwefel war. Indess täuscht sich, wie PASTEUR meint, LIEBIG in beiden Fällen: Die Hefeaschen, welche er (PASTEUR) seinen Lösungen zugesetzt hatte, enthielten Sulphate und was den verdünnten Alkohol betrifft, so ist derselbe mit gewöhnlichem Wasser verdünnt, welches alle zur Ernährung des Mycoderma Aceti nöthigen mineralischen Bestandtheile enthält. PASTEUR hält daher seine Ansicht über die Essiggährung aufrecht. Um die Frage zur Entscheidung zu bringen, schlägt er folgendes Mittel vor: LIEBIG möge aus den Mitgliedern der Akademie einige erwählen, in deren Gegenwart wolle dann PASTEUR mit Substanzen, die ihm LIEBIG selbst liefern möge, die beiden Fundamentalversuche, deren Richtigkeit LIEBIG bestreitet, wiederholen. Er werde in einer Salzlösung so viel Bierhefe, als LIEBIG vernünftigerweise verlangen könne, erzeugen, doch unter der Bedingung, dass LIEBIG die Kosten der Versuche trage. Wenn es LIEBIG wünsche, so wolle er (PASTEUR), aber immer unter der genannten Bedingung, sogar einige Kilogrm. Vibrionenfleisch erzeugen, dessen Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Fett, Cellulose etc. ganz und gar aus krystallisirten Substanzen und gährungsfähiger organischer Materie entnommen seien. Was die Gegenwart von Mycoderma Aceti auf den Hobelspähnen der Essigbilder betrifft, so schlägt PASTEUR LIEBIG vor, aus der Fabrik von RIEMERSCHMID einige Spähne zu entnehmen, sie schnell zu trocknen und nach Paris an die genannte Commission zu schicken. Er verpflichte sich den Mitgliedern auf der Oberfläche der Spähne die Gegenwart von Mycodermen nachzuweisen. Es gebe übrigens noch ein einfacheres Mittel, um LIEBIG von der Wahrheit des letztgenannten Punktes zu überzeugen. Er (PASTEUR) habe zwar das, was er vorschlagen wolle, niemals probirt, allein das eben sei richtigen Theorien eigen, dass sie logische Deductionen gestatten, deren Wahrheit a priori behauptet werden darf: LIEBIG möge RIEMERSCHMID ersuchen, einen von seinen Essigbildern, die seit längerer Zeit in Thätigkeit sind und die jeden Tag 3 Liter Alkohol in Essigsäure verwandeln, ½ Stunde lang mit siedendem Wasser gefüllt zu halten, und dann den Essigbilder von Neuem in Gang zu setzen. Nach LIEBIG's Ansicht müsse der Essigbilder nachher ebenso wie vorher functioniren. er (PASTEUR) behauptete dagegen, dass er keinen Essig in Alkohol verwandeln könne, wenigstens nicht vor Ablauf längerer Zeit, bis sich wieder neue Mycodermen an der Oberfläche der Spähne entwickelt haben. Auf Vorschlag des Präsidenten beschliesst die Pariser Akademie, nachdem sie den Vortrag PASTEUR's gehört hat, die Kosten der Versuche, welche zur Entscheidung dieser Frage nöthig sind, zu tragen. — FREMY ergreift hiernach das Wort, um an Versuche zu erinnern, die er schon im Jahre 1841 in Gemeinschaft mit BOUTRON über die Milchsäuregährung veröffentlicht habe. Er habe schon damals hervorgehoben, dass die Bildung der Essigsäure aus Milchzucker eine Gährungserscheinung sei und dass das dazu nöthige Ferment sich aus dem Casein bilde. In derselben Arbeit sei festgestellt worden, dass ein und dasselbe Ferment nicht fähig sei, verschiedene Gährungsarten hervorzubringen; jede gährungsfähige Substanz verlange ein besonderes Ferment; aber ein und dieselbe stickstoffhaltige Substanz könne je nach den Umständen verschiedenartige Fermente erzeugen; so könne das Casein bald Alkoholhefe, bald Milchsäurehefe, bald Buttersäurehefe erzeugen Hierzu scheint FREMY die Gegenwart von Keimen, welche aus der Atmosphäre stammen, nicht für nöthig zu halten: die Luft bringe keine Hefekeime in einen gährungsfähigen Zuckersaft, sondern die stickstoffhaltige Substanz des Salzes verwandle sich in Berührung mit der Luft in Hefe. — PASTEUR erwiedert hierauf und weist die beiden Behauptungen FREMY's, dass das Casein bald Alkohol-, bald Milchsäure-, bald Buttersäurehefe hervorbringen könne und dass bei der Production von Wein der Fruchtsaft selbst in Berührung mit Luft die Hefezellen erzeuge, als irrthümlich zurück. (C. r. 73. 1419. 1424. 1427.)

Fr. Loquens, Ueber die *Anwendung der Anilinfarben in der Pharmacie und den verwandten Fächern*. Das Pulvis fumalis nobilis, zu welchem die österreichische Pharmakopöe vom Jahre 1854 noch eine Vorschrift enthielt, ist ein gesuchter Artikel, und das kaufende Publicum greift gern nach einem dem Auge gefälligen Producte. Das Handlungshaus GEHE u. Comp. in Dresden hatte schon im Vorjahre „Corpus pulveris fumalis nobilis" auf seine Preisliste gestellt, was nichts Anderes ist als fein geschnittene, mit Anilinfarben gefärbte Radix Iridis Florentinae, wie selbige zu Potpouri verwendet wird. Die Harze und Oele etc. mischt man in beliebigen Quantitäten zu, und das Räucherwerk ist sofort verkäuflich. Da die Anilinfarben fast alle in Alkohol löslich sind, so ist die Darstellung eines solchen „Corpus" nicht umständlich. Man löst beliebig concentrirte Aniline in verschiedenen Farben, mengt jedes selbstständig mit der grob gestossenen Wurzel in Porcellanschalen und trocknet selbige in diesen vollkommen aus. Ein besonderer Umstaud ist dabei zu berücksichtigen, nämlich dass ätherische Oele und Alkohole, um Harze glänzend zu machen, jedem einzelnen Körper beigegeben werden müssen, da die Farben, gemengt befeuchtet, leicht in einander verschwinden. Anilinfarben werden ferner zum Färben von Säften verwendet. Streitigkeiten einiger Liqueurfabrikanten, die sich mit der Production von Himbeer- und Veilchensaft, sowie von Essenzen zum Färben von Liqueuren und diversen Branntweinen beschäftigen, lenkten die Aufmerksamkeit des Vfs. auf diesen Gegenstand, und derselbe

hat gefunden, dass ein Aufguss von Radix Iridis, gefärbt mit Anilinviolett, wirklich ein Präparat liefert, welches von einem aus Veilchenblüthen bereiteten schwer zu unterscheiden ist, da auch Chlor die bekannte Reaction auf Anilin wie auf Veilchenblüthensaft ausübt. Dasselbe gilt von einem mit Anilinroth dargestellten Himbeersafte. Himbeersaft mit Anilinroth dargestellt unterscheidet sich nur durch die bekannte Reaction des Tartarus emeticus, welcher den natürlichen Saft violett färbt. Anilinroth wird ein bedeutender Concurrent des Carmins in der Darstellung von Zahnpasten, Zahnlatwergen und Zahnpulvern, es hat die gute Eigenschaft, weder zu verschwinden, noch mit der Zeit braun oder schmutzig grau zu werden. Anilinroth als Schminke ist nicht verwischbar, mit dem Handtuch nicht abreibbar, noch beim Schwitzen abreibbar Desgleichen erfreuen sich die Anilinfarben einer vielfachen Anwendung in der Zuckerbäckerei, deren Producte besondere Aufmerksamkeit verdienen. Anilintinten haben die Gallustinten verdrängt, weil ihre Darstellung eine viel billigere und mühelose ist. Zu diesen verschiedenen Tinten färbt man gleichartige Streusande mit gelösten Anilinen. Toiletteseifen mit Anilinen sind prachtvoll. (Schweizer. Wochenschr. f. Pharmacie; Polyt. C.-Bl. **25.** 1517.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

G. vom Rath, Ueber die *chemische Zusammensetzung der Kalknatron-Feldspäthe*, ein Beitrag zur Lehre der Isomorphie. (Pogg. Ann. **144.** 219.)

Th. Petersen, Ueber *natürliche Kalkphosphate.* Seit der Veröffentlichung des früheren Aufsatzes von P. (C.-Bl. 1868. 198) ist über den obigen Gegenstand mancherlei Neues bekannt geworden. Zuerst erwähnt Vf., dass die nach den Untersuchungen von Stein, Sandberger und ihm selbstständige, vom Apatit scharf getrennte Species *Staffelit* von Kosmann beanstandet wurde. Doch hält er seine früher ausgesprochene Ansicht auch jetzt noch aufrecht und wenn die Frage bezüglich der Krystallform des Staffelits auch noch als eine offene gelten muss, so sprechen die sonstigen Eigenthümlichkeiten des Staffelits mit allem Rechte für seine Selbstständigkeit. Eine Bestätigung dieser Auffassung erblickt Vf. in der Mittheilung von Maskelyne und Flight (C.-Bl. 1871. 68), welche ein von Apatit verschiedenes Kalkphosphat von Cornwallis beobachtet haben, in dem Kalkcarbonat ein wesentlicher Bestandtheil ist. Vf. bemerkt dazu, dass die beobachtete Wassermenge dieses Phosphates der im Staffelit gefundenen ungefähr gleich ist, dass ferner die von M. und F. gegebene Formel $5Ca_3P_2O_8 + CaCO_3 + 2CaFe_2$ mit der mittleren von zahlreichen Staffeliten beinahe übereinstimmt, so dass dieses Mineral mit dem Staffelit wohl identisch sein dürfte. Conform mit seinen früheren Auseinandersetzungen versteht Vf. unter Staffelit alle jene überbasischen Kalkphosphate $Ca_3PO_8 + x\,CaH_2O_2$ (x ungefähr = 1), in denen der überbasische und selbst noch etwas mehr Kalk an Fluor und Kohlensäure gebunden und das Hydratwasser ganz oder theilweise noch vorhanden ist. Auch der neuerdings von Sandberger (C.-Bl. 1870. 551) beschriebene, wahrscheinlich triklin krystallisirende Isoklas von Joachimsthal von der Zusammensetzung $4CaO.P_2O_5 + 5H_2O$ ist ein überbasisches Kalkphosphat. Derselbe Autor hat ein weiteres eigenthümliches amorphes, im Aussehen dem Halbopal ähnliches Kalkphosphat von der westindischen Insel Sombrero, Kolophan genannt, $3CaO.\ P_2O_5 + H_2O$ kürzlich kennen gelernt (a. a. O.). **Stein** in Wiesbaden hat eine Untersuchung des Phosphorits der Lahn- und Dillgegend veröffentlicht. Petersen giebt eine gelegentlich ausgeführte Analyse gelben erdigen Phosphorits von Katzenellnbogen in Nassau:

Kieselsäure	1,76
Phosphorsäure	37,04
Kohlensäure	2,48
Fluor	4,27
Jod (Chlor)	0,09
Schwefelsäure	Spur
Eisenoxyd	2,51
Thonerde	Spur
Chromoxyd	Spur
Kalk	52,07
Magnesia	0,26
Natron	Spur
Kali	Spur
Wasser	2,23
	102,71
Ab Sauerstoff	1,81
	100,90

Also auch dieser nassauische Phosphorit, resp. Staffelit enthält erhebliche Mengen von Fluor, Kohlensäure und Wasser. Auf eine Erscheinung macht Vf. noch aufmerksam, nämlich, wenn Fluor sehr hoch im Gehalt, pflegt Kohlensäure niedriger zu sein und umgekehrt, woraus er folgern zu müssen glaubt, dass aus dem überbasischen Kalk des Minerals je nach örtlichen Verhältnissen bald mehr Fluorcalcium, bald mehr Calciumcarbonat gebildet worden ist. Den Gehalt der Staffelite an Jod (und Chlor) fand er bis jetzt zwischen 0,01 und 0,10 p. C.; einige entwickeln schon beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure sichtbare Joddämpfe. Grössere Funde von Phosphoriten, sind in der letzten Zeit namentlich in Nordamerika und im österreichischen und russischen Podolien gemacht worden, auch hat man weitere Mittheilungen (Grewinck, Beitrag zur Kenntniss der grossen Phosphoritzone Russlands. Dorpat 1871.) über die grosse russische, von Grodno bis Simbirsk sich erstreckende, der Kreideformation angehörige Phosphoritzone erhalten. Sogar im Blackbande der westphälischen Steinkohlenformation bei Kirchhörde in der Nähe von Dortmund wurde ein mit Kohle und Eisenerz untermischter schwarzer Phosphorit mit einem bis zu 30 p. C. betragenden Phosphorsäuregehalte aufgefunden (Bäumler, über das Vorkommen der Eisensteine im westphälischen Steinkohlengebirge.

(Ztschr. für Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preuss. Staate 1869. **17.** 470). (XI. Ber. des Offenbacher Vereins für Naturkunde.)

F. Gonnard, Ueber die *Dolerite des Kalks von Bergonne* und über die darin enthaltenen *Zeolite* (Chrystianit, Phakolith u. Mesole). (C. r. **73.** 1417.)

F. Zirkel, Ueber die mikroskopische Zusammensetzung von *Thonschiefer* und *Dachschiefer*. (Pogg. Ann. **144.** 319.)

8. Technische Chemie.

A. Howatson's *Puddel-* und *Schweissöfen* erregen jetzt bei den britischen Metallurgen viel Interesse und bildeten in der kürzlich zu Dudley abgehaltenen Versammlung des Iron and Steel Institute, wo der Erfinder einen Vortrag über dieselben hielt, einen Hauptgegenstand der Besprechung. Die Mitglieder des Institute hatten auch Gelegenheit, die Oefen zu Round Oak bei Dudley in Betrieb zu sehen, wo der Graf Dudley nach strengen und gründlichen Proben, welche sich über viele Monate erstreckten, zuletzt solche Oefen adoptirt hat. Die patentirte Erfindung Howatson's besteht in gewissen Anordnungen, welche hauptsächlich zum Zweck haben, die zur Unterhaltung des Verbrennungsprocesses in den mit ihnen versehenen Oefen bestimmte Luft zu erhitzen, wodurch Ersparniss an Brennmaterial und zugleich Raschheit in der Erhitzung der Oefen erreicht wird. (Polyt. C.-Bl. **25.** 1426.)

G. Mercier, Ueber die *Fabrication der Mennige*. Zur Ueberführung des Bleioxyds in Mennige wenden die Fabrikanten im Allgemeinen die nämlichen Oefen an, welche auch zur Herstellung des Bleioxyds aus Blei benutzt werden. Das Bleioxyd wird in den oberen Etagen dieser Oefen oder auch auf der Sohle selbst der Oxydation unterzogen. Die Ausbeute ist bei dieser Art der Fabrication ganz allgemein ausserordentlich gering und die Operation sehr langwierig; der Erfolg wird ganz wesentlich beeinflusst von den vielen Temperaturschwankungen, denen ein solcher zu zweierlei Zwecken dienender Apparat nothwendig ausgesetzt ist. Um diesen Fabricationszweig vervollkommnen und namentlich einen ausschliesslich zur billigen Herstellung von Mennige bestimmten Ofen construiren zu können, hat nun Vf. untersucht, unter welchen Temperaturbedingungen die Bildung der Mennige vor sich geht. Durch eine Reihe von Versuchen im Flammofen wurde festgestellt, dass sich zwar das Bleioxyd in einer viel kürzeren Zeit in Mennige umwandeln lässt als gewöhnlich auf diese Operation verwendet wird, dass aber Flammöfen dazu sehr wenig geeignet sind. Einmal ist die Gegenwart der Flammengase der Mennigbildung hinderlich; schöne Mennige bildete sich nur an Stellen, wo durch die Feuerbrücke das Material vor der directen Berührung der Flamme geschützt war; sodann lässt sich die Temperatur eines solchen Ofens nicht genügend constant erhalten; von Zeit zu Zeit gezogene Proben zeigten, dass in dem Ofen ein fortwährender Wechsel zwischen Bildung und Zersetzung der gebildeten Mennige durch Ueberhitzung statthabe. Da der Flammofen sich für die Mennigbereitung als unzweckmässig erwiesen hatte, wendete Vf. auf den Rath Rivot's einen gewöhnlichen Muffelofen an. Eine Reihe von Versuchen in der Muffel hat denn auch die Temperaturbedingungen der Mennigbildung genügend klar gelegt. Die Hauptbedingung — genügenden Luftzutritt natürlich vorausgesetzt — ist Constanz der richtigen Temperatur; denn die Temperatur, bei welcher das Massicot Sauerstoff aufnimmt und diejenige, bei welcher die Mennige zerfällt, liegen sehr nahe bei einander. Die günstigste Temperatur zur Mennigbildung ist nahe der dunkeln Rothgluth, ohne jedoch diese zu erreichen. Am raschesten und sichersten ging die Umwandlung des Massicots vor sich, wenn die Kanten des Muffelbodens eben anfingen, dunkelroth zu werden; sobald jedoch die Muffel in erheblicher Ausdehnung zur dunkeln Rothgluth gelangte, trat Zersetzung der gebildeten Mennige ein und bei längerem Andauern dieser Temperatur wurde die Mennige vollständig in eine schön canariengelbe Masse verwandelt. (Ann. Chem. Pharm. **160.** 252.)

John Spiller theilt mit, dass in Amerika das *Vernickeln des Stahls und anderer Metalle als Mittel zum Schutz derselben gegen das Rosten und Anlaufen* patentirt worden ist, und sich als sehr wirksam erwiesen hat. Die vernickelte Oberfläche hat, wenn sie polirt ist, eine weissere Farbe als polirter Stahl, obschon die Farbe der des Silbers an Weisse nicht gleich kommt, sondern vielmehr der des gewalzten Platins ähnlich ist. Sie widersteht der Einwirkung von Wärme sehr gut. (Chem. News **24.** 220).

E. Zettnow, Ueber die *Darstellung von Collodiumpapier*. (Pogg. Ann. **144.** 310.)

H. Grothe, Ueber die *Industrie der Jodfarben. Nachtviolett.* In einem früheren Artikel (C.-Bl. 1871. 790) hat Vf. die Methoden besprochen, bei welchen durch Einwirkung von Jodäthyl oder Jodmethyl auf Fuchsin gleichzeitig Grün und Violett gebildet werden. Es zeigte sich, dass das Grün ein secundäres Product, ein Product der verstärkten oder längeren Einwirkung des Jodäthyls ist. Für die Grünbildung ist Bedingung freie Wasserstoffsäure und hoher Druck. Schliesst man diese Momente aus, so kann man Violett auch ohne Grünbildung darstellen. Das Alkali-Violett oder Violett ohne Druck, ist sogar das feinste aller Jodvioletts; es wurde zuerst im Grossen im Jahre 1867 von Alex. Clavel in Basel dargestellt und wird in den letzten Jahren in allen deutschen Fabriken angefertigt. Es

wird folgendermassen dargestellt: Als Apparat dient ein gusseiserner Doppelkessel, der mit Dampf geheizt wird; der Deckel ist eingeschliffen und hat zwei Oeffnungen für zwei 1 Zoll starke Glasrohre, die mit einer bleiernen Kühlschlange verbunden sind, welche unten einen doppelten Abfluss, mit Hahnenverschluss hat. Ferner ist zur genauen Beobachtung der Operation durch den Deckel ein Thermometer eingesetzt. Es werden in Arbeit genommen pro Kessel: 40 K. Fuchsin (allerbestes, reinstes), 30 K. festes kaustisches Natron, 120 K. Jodäthyl. In den Kessel schüttet man das Fuchsin und die Hälfte des Natrons und rührt mit recht wenig Alkohol die Masse zu einem gleichförmigen Muse zusammen, setzt dann die halbe Menge Jodäthyl hinzu, schliesst den Deckel, der gut verkittet werden muss, und verbindet die beiden Glasrohre desselben mit den beiden Enden der Kühlschlange. Man lässt nun Dampf in den äusseren Kessel strömen, bis das Jodäthyl zu sieden beginnt. und stellt dann den Dampf so ein, dass die Destillation des Jodäthyls gleichmässig und ruhig vor sich geht und dasselbe als ruhiger, gleichförmiger Faden in den Kessel zurückläuft. Nach 6-stündiger Erhitzung kühlt man den Apparat ab und giebt die zweite Hälfte der obigen Menge Jodäthyl hinzu, worauf abermals 6—8 Stunden gleichmässig erhitzt wird. Nach dieser Zeit treibt man durch Umstellen der Hähne an der Kühlschlange alles noch vorhandene Jodäthyl ab, welches zur nächsten Operation wieder verwandt werden kann. Die Masse wird dann aus dem Kessel herausgenommen, und mit starker Natronlauge eine längere Zeit gekocht. Die resultirende Lauge enthält alles Jod als Jodnatrium, welches wie a. a. O. beschrieben, wieder gewonnen wird. Der restirende Kuchen ist prachtvolles Violett, Triäthylrosanilin, welches als Basis in Wasser unlöslich ist. Um es wasserlöslich zu machen, muss es an irgend eine Säure gebunden werden. Man löst den Kuchen in 20 K. Schwefelsäure und 20 K. Wasser auf und scheidet, wenn völlig gelöst, das Violett durch Zusatz von Sodalösung aus. Der Kuchen wird mit kaltem Wasser abgespült, dann in kochendem Wasser vollkommen gelöst, filtrirt und aus der filtrirten Lösung der Farbstoff mit Kochsalz gefällt. Nach dem Trocknen bildet er das feine wasserlösliche Nachtviolett des Handels, welches diesen Namen führt, weil es bei künstlicher Beleuchtung nicht roth erscheint wie die gewöhnlichen Violetts, sondern seine prachtvolle violette Farbe behält. — *Poirrier-Violett.* Die hohen Preise des Jods, das bisher für die Violett- und Grün-Fabrication unentbehrlich war, legte es den Chemikern nahe, Methoden zu erfinden, die Anwendung des Jods zu umgehen. Es ist hierüber allgemein sehr viel, aber mit sehr wenig Erfolg, gearbeitet worden. Nur A. Poirrier in Paris hat ein Verfahren ausgearbeitet, welches das Jod und besonders das Jodäthyl und Jodmethyl umgeht und auf der Pariser Ausstellung vom Jahre 1867 befand sich bereits ein grosser Block Violett nach diesem Verfahren dargestellt. Das Violett wird aus dem Fuchsin gebildet, indem Wasserstoff aus dem Rosanilin durch Methyl ersetzt wird. Das Rosanilin ist bekanntermassen das Product der Einwirkung oxydirender Agentien auf das Anilin. Statt nun wie bisher aus Anilin erst Rosanilin zu bilden und diess dann zu methyliren, hat Poirrier das Anilin direct methylirt und erzielt dann durch Behandlung des Trimethylanilins mit oxydirenden Agentien das Trimethylrosanilin. Es ist das Poirrier-Violett das prachtvollste Nachtviolett, welches im Handel vorkommt, und der Consum darin sehr bedeutend auch in Deutschland. Poirrier allein hat bisher mit dieser Fabrication reüssirt, jedoch sind in jüngster Zeit in allen namhaften deutschen Farbenfabriken gleichfalls Versuche nach dieser Methode gemacht worden und es ist zu erwarten, dass bei den enormen Preisen des Jods sehr bald alles bessere Violett in dieser Weise wird fabricirt werden. Das Methylanilin wird dargestellt, indem man in gusseisernen Autoclaven, Kugeln, ein Gemisch von Holzgeist und salzsaurem Anilin einem sehr hohen Drucke aussetzt Das so erhaltene salzsaure Trimethylanilin liefert dann bei geeigneter Behandlung mit oxydirenden Substanzen das „Poirrier-Violett". (Muster-Ztg. 20. 361.)

Statistische Notizen über *Gold- und Platingewinnung in Russland.* (Pol. C. Bl. **25**. 1447.)

Thermische Untersuchungen über die krystallinische Dissociation,

von

P. A. Favre u. C. A. Valson.

Wenn ein krystallisirtes Salz sich in Wasser löst, so tritt eine Reihe verschiedenartiger Erscheinungen auf, deren Gesetze wegen der Vielheit der Theilarbeiten, aus denen sich die Gesammtarbeit zusammensetzt, noch nicht erkannt sind. Löst man z. B. einen Krystall von schwefelsaurem Natron (SO_4Na, 10HO), so lässt sich einsehen, dass der erste Theil der Arbeit in einer Desaggregation (ohne Schmelzung) der

Moleküle, aus denen das krystallinische Gebäude zusammengesetzt ist, besteht, eine Arbeit, welche ohne Zweifel mit der Art der Association der Moleküle variirt, und die mit derjenigen, welche beim Einreissen eines gewöhnlichen Bauwerkes, der Trennung und Abhebung der verschiedenen Steine, aus denen es zusammengesetzt ist, verglichen werden kann. Dann folgt eine zweite Arbeit, die dem Phänomen der Schmelzung entspricht und wahrscheinlich complexer Natur ist. Denn dieser Vorgang kann entweder von einer Dissociation der chemischen Moleküle, welche sich zusammengelagert hatten, um die einzelnen Steine des krystallinischen Bauwerks zu bilden* und von einer Abscheidung des Wassers, welches mit den Salzmolekülen associirt ist, begleitet sein; oder er kann umgekehrt in einer Association bestehen, für den Fall, dass eine gewisse Menge Wasser sich mit einem wasserfreien Salze verbindet oder die Menge des in einem wasserhaltigen Salze schon enthaltenen Wassers vermehrt. Man kann ferner die Frage aufwerfen, bis zu welchem Punkte der feste Zustand des Wassers in den Krystallen mit dem Eiszustande des Wassers vergleichbar oder davon mehr oder weniger verschieden ist.

Die Ursache, weshalb über diesen Vorgang noch so wenig erforscht ist, liegt wohl darin, dass man bis jetzt die Lösung der Frage nur auf quantitativ-chemischem Wege versucht hat, welcher nicht gestattet, die verschiedenen Arbeiten, aus denen die ganze Erscheinung zusammengesetzt ist, zu trennen. Zu besseren Resultaten wird man kommen, wenn man die Lösung mit Hülfe der Theorien der mechanischen Wärmelehre und der thermochemischen Methoden versucht. Denn jede der Elementararbeiten muss entweder von einer Entwicklung oder von einer Absorption von Wärme begleitet sein, und nach dem Obigen sieht man ein, dass die Körper bei ihrer Auflösung bald Wärme bald Kälte erzeugen müssen. Die Wärme entspricht den verschiedenen Arbeiten der Association, die Kälte denen der Dissociation, und je nachdem die einen oder anderen überwiegen, muss Erwärmung oder Abkühlung eintreten.

Allein, auch wenn man auf thermochemischem Wege vorgeht, bieten sich doch immer noch besondere Schwierigkeiten dar. Denn wie wird es möglich sein, aus dem Endresultate den Antheil der verschiedenen Theilarbeiten zu erkennen und die Bedeutung sowie die Gesetze derselben zu erforschen? Beim gegenwärtigen Stande der Wissenschaft lassen sich diese Schwierigkeiten nicht direct überwinden und viele Punkte werden fraglich bleiben müssen. Gleichwohl sind die Vff. der Ansicht, dass die Resultate dieser und der folgenden Untersuchung die Lösung der Frage nicht hoffnungslos erscheinen lassen, und zugleich eine Idee geben von dem, was auf diesem Wege zu erreichen sein dürfte.**

In erster Linie richten die Vff. ihre Aufmerksamkeit auf die Gruppe derjenigen Salze, welche gewisse Analogien und gewisse Verschiedenheiten darbieten; solche sind z. B. die Sulphate, die sich in Bezug auf ihre Krystallisation beträchtlich verschieden verhalten. Denn zunächst zeigen sich Abweichungen in Bezug auf die Krystallform; sie sind ferner bald wasserfrei bald mehr oder weniger wasserhaltig; im letzteren Falle steigt der Krystallwassergehalt bis zu 10 Aequiv. Ueberdies sind mehrere unter ihnen fähig, in Folge ihres Isomorphismus zusammen zu krystallisiren und sich dabei bezüglich ihres Krystallwassergehaltes gegenseitig zu beeinflussen. Diese Salze wurden dem-

* Als Beispiele seien die Moleküle des gefrorenen und des flüssigen Wassers, die des Schwefels und seines Dampfes von 500° und von 1000°, und die eines Doppelsalzes im krystallinischen und im gelösten Zustande erwähnt.

** Die Vff. knüpfen hieran eine allgemeine Bemerkung. In Bezug auf seine Complexität lässt sich das Problem der Salzlösung mit den Problemen der algebraischen Analysis vergleichen, die eine grosse Zahl von Unbekannten enthalten und zu ihrer Lösung eine mindestens ebenso grosse Zahl von Gleichungen erfordern. Man wird deshalb im vorliegenden Falle die Zahl der Methoden und Beobachtungen vervielfältigen müssen, um eine grosse Zahl von Relationen zu erhalten, mit deren Hülfe man nach und nach die verschiedenen Unbekannten eliminiren und bestimmen kann. So wollen die Vff. z. B. alle Mal, wenn es möglich ist, die Salze nicht nur in Wasser, sondern auch in mehr oder weniger verdünntem Alkohole lösen, was für viele Chlorüre möglich ist. Vielleicht gelangt man auf diese Weise dazu, die Arbeit festzustellen, welche von der Natur des Lösungsmittels abhängt.

gemäss successive in Form wasserfreier oder mehr oder weniger wasserhaltiger Krystalle oder endlich im theilweise entwässerten Zustande angewendet. Die Entwässerung wurde bald durch Erwärmen bald durch längere oder kürzere Einwirkung von mehr oder weniger verdünntem Alkohole ausgeführt. Uebrigens wurden alle zu den Versuchen benutzten Salze analysirt, um genau den Wassergehalt zu erfahren. Später gedenken die Vff. die Versuche auch noch auf andere Salze auszudehnen. Gewisse Sulphate können indess weder im völlig noch im theilweise entwässerten Zustande zu den Versuchen benutzt werden, weil ihre Lösung zu langsam erfolgt. Dies sind die Sulphate des Eisens, des Nickels und des Kobalts, des Aluminiums sowie der Alaune, welche letztere einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben. Tabelle I enthält die Resultate, welche sich auf wasserfreie oder mehr oder weniger wasserhaltige Salze beziehen. In Tabelle II finden sich zusammenkrystallisirte Salze. Tabelle III enthält eine Zusammenstellung verschiedener Sulphate mit verschiedenem, aber entsprechendem Wassergehalte.

Tabelle I.

Körper	Formeln	Aequivalente	Calorien
Schwefelsaures Eisen	$SO_4Fe,7HO$	189,00	—2182
„ Zink	$SO_4Zn,7HO$	143,75	—2074
„ Magnesia	$SO_4Mg,7HO$	123,50	—1860
„ Nickel	$SO_4Ni,7HO$	140,50	—1944
„ Kobalt	$SO_4CO,7HO$	140,50	—1680
„ Kupfer	$SO_4Cu,5HO$	125,00	—1216
„ Mangan	$SO_4Mn,5HO$	120,50	+ 235
„ Cadmium	$SO_4Cd,3HO$	131,00	+1531
„ Natrium	$SO_4Na,10HO$	161,00	—9300
	SO_4Zn,HO	89,75	4812
	$SO_4Zn, 3,75HO$	114,50	2205
„ Zink	$SO_4Zn, 4,46HO$	120,89	1354
	$SO_4Zn, 4,55HO$	121,70	1198
	$SO_4Zn, 6,17HO$	136,30	— 397
„ Magnesia	SO_4Mg,HO	69,50	5493
„ Kupfer	SO_4Cu,HO	89,00	4734
„ Mangan	SO_4Mn,HO	84,50	4216
„ Cadmium	SO_4Cd,HO	113,00	3010
„ Magnesia	SO_4Mg	60,50	10152
„ Zink	SO_4Zn	80,75	9289
„ Kupfer	SO_4Cu	80,00	8149
„ Mangan	SO_4Mn	75,50	7085
„ Cadmium	SO_4Cd	104,00	5344
„ Natrium	SO_4Na	71,00	354
„ Kalium	SO_4K	87,00	—3170
„ Ammonium	SO_4H_4Az	66,00	— 975

Tabelle II.

Körper	Formeln	Aequivalente	Calorien	Die Krystalle enthalten:
Schwefelsaures Kupfer und schwefelsaures Zink zusammen krystallisirt.				
Schwefels. Zink	$SO_4Zn,5HO$	125,75	—1166	23,28 p. c. $SO_4Zn,5HO$
„ Kupfer	$SO_4Cu,7HO$	143,00	—2060	44,30 p. c. $SO_4Cu,7HO$
Schwefelsaures Kupfer und schwefelsaure Magnesia zusammen krystallisirt.				
Schwefels. Magnesia	$SO_4Mg,5HO$	105,00	—1194	10,94 p. c. $SO_4Mg,5HO$
„ Kupfer	$SO_4Cu,7HO$	143,00	—2130	47,37 p. c. $SO_4Cu,7HO$.

Tabelle III.

Körper	Anhydride	1HO	3HO	5HO	7HO	10HO
SO_4Mg	10152	5493	„	—1194	—1860	„
Zn	9289	4812	„	—1166	—2074	„
Cu	8149	4734	„	—1216	—2130	„
Mn	7085	4216	„	+ 235	„	„
Fe	„	„	„	„	—2182	„
Ni	„	„	„	„	—1944	„
CO	„	„	„	„	—1680	„
Cd	5344	3010	1531	„	„	„
Na	354	„	„	„	„	—9300
Amm	975	„	„	„	„	„
K	3170	„	„	„	„	„

Zuerst ergiebt sich aus diesen Zahlen, dass die wasserfreien Sulphate sehr verschiedene, im Allgemeinen aber positive Resultate ergeben, dass aber mit der Zunahme des Wassergehaltes die Verschiedenheiten mehr oder weniger verschwinden. In der That sind die Differenzen schon auffallend geringer, wenn das Salz nur ein einziges Aequ. Wasser enthält und bei 7 Aeq. bewegen sich die Unterschiede innerhalb sehr enger Grenzen; gleichzeitig werden alle Resultate negativ. Bei einem Wassergehalte von 5 Aeq. macht nur das schwefelsaure Mangan eine Ausnahme. Es folgt daraus, dass der grösste Theil der Arbeit, der mit Wärmeentwicklung bei der Auflösung eines wasserfreien oder weniger Krystallwasser enthaltenden Salzes als seinem normalen Zustande entspricht, verbunden ist, während der Bildung des Krystalls mit dem normalen Wassergehalte selbst gelöst wird, und hierbei überwiegt wieder die Aufnahme des ersten Wasseräquivalentes im Vergleiche mit den übrigen. Vergleicht man z. B. die Resultate für wasserfreie und monohydratische schwefelsaure Magnesia, so beträgt die Differenz 4956 Cal., während der Unterschied zwischen dem Salze mit 5 und dem mit 7 Aeq. Wasser für 2HO nur 666 Cal. beträgt. Man kann daraus schliessen, dass, wenn man Krystalle löst, die eine Zahl von Wasseräquivalenten enthalten, die beobachtete Abkühlung fast ausschliesslich denjenigen Arbeiten entspricht, bei denen Wärme absorbirt wird.*

Bei der Discussion dieser Versuche entsteht noch die Frage: Welches ist der Zustand eines durch Alkohol theilweise entwässerten Salzes? Ist das zurückbleibende Wasser gleichmässig zwischen den benachbarten Molekülen vertheilt oder sind solche Salze Gemenge von Salzmolekülen mit sehr verschiedenem Wassergehalte? Sucht man z. B. in Tabelle I für diejenigen Zahlen, welche den durch Alkohol theilweise entwässerten verschiedenen Zinksulphaten entsprechen, durch Interpolation die einem Sulphate mit 5 Aeq. Wasser entsprechende Zahl, so findet man dieselbe ungefähr gleich 1000 Cal., andererseits aber ergiebt sich aus der Tabelle II für das Zinksulphat mit 5 Aeq. Wasser, welches direct durch Zusammenkrystallisiren mit überschüssigem Kupfersulphate erhalten ist, die Zahl — 1166 Cal., der Unterschied zwischen beiden beträgt demnach 2166 Cal. Wenn man nun aber in Tab. III die dem Zinksulphat entsprechenden Zahlen durch Interpolation ergänzt, so findet man, dass die Zahl 1000 etwa einem Salze mit 3 Aeq. Wasser entspricht. Soll man daraus schliessen, dass, wenn Alkohol auf ein wasserhaltiges Salz einwirkt, gewisse Moleküle mehr entwässert werden, als andere? Oder deutet diese so auffallende Differenz zwischen den thermischen Erscheinungen auf eine entsprechende Differenz in dem krystallinischen Zustande und in Folge dessen in der Constitution des Salzmoleküls und der Association desselben mit Wasser hin? Auf diese Frage werden die Vff. zurückkommen, sobald sie die thermischen Erscheinungen der Auflösung des Zinksulphats mit 5 Aequ. Wasser, welches durch directe Krystallisation aus seiner Lösung bei angemessener Temperatur erhalten wird, studirt haben werden.

---

* Die Tabelle III giebt noch zu einer Bemerkung von besonderem Interesse Anlass. In der Columne für wasserfreie Salze finden sich einige, bei deren Lösung Erwärmung u. andere, bei deren Lösung Abkühlung erfolgt; die letzteren krystallisiren in wasserfreiem Zustande, während die ersteren bis zu 10 Aeq. Wasser aufnehmen können. Es scheint hiernach, dass die Eigenschaft gewisser Salze, unter Aufnahme von Wasser zu krystallisiren, mit ihrem chemischen Verhalten zusammenhängt, der Art, dass, wenn ein wasserfreies Salz beim Auflösen Kälte erzeugt, die Krystalle wasserfrei sind und, dass, wenn es im Gegentheile dabei Wärme entwickelt, seine Krystalle mehr oder weniger Aequivalente Wasser enthalten. Dieser Schluss wird noch durch die Thatsache bestätigt, dass fast alle Nitrate und eine grosse Zahl von Chlorüren wasserfreie Krystalle geben und zugleich die Lösung derselben zuweilen mit einer sehr bedeutenden Abkühlung verbunden ist. Die Tabelle III gestattet die Wärmemenge zu bestimmen, welche ins Spiel tritt, wenn ein Salz aus dem wasserfreien Zustande in den wasserhaltigen übergeht. Man braucht zu diesem Zwecke nur die beiden Zahlen, welche der Auflösung des wasserfreien und des wasserhaltigen Salzes entsprechen, zu addiren, so findet man z. B. für SO_4Na, wenn es in $SO_4Na,10HO$ übergeht, $854 + 9300 = 9654$ Cal. als diejenige Wärmemenge, welche bei der Aufnahme des Krystallwassers frei werden muss.

Die thermischen Erscheinungen der zusammenkrystallisirten Salze gestatten noch eine andere Bemerkung. Man findet einerseits, dass die Wärme, welche bei der Auflösung des einen Salzes in's Spiel tritt, nahezu dieselbe bleibt, wenn in dem Wasser schon das andere Salz aufgelöst ist; hieraus folgt, dass, wenn man zwei Salze in einer angemessenen Menge Wasser löst, die Gesammtmenge, die dabei in's Spiel tritt, gleich der partiellen Wärmemenge ist. Wenn man andererseits die beiden Salze zusammenkrystallisiren lässt, so findet man eine von jener sehr abweichende Wärmemenge; diese ergiebt sich auf folgender Tabelle.

Tabelle IV.

Körper	Calorien	A Summe	—	B Calorien	Diff. zwischen A u. B
SO_4K $SO_4Cu,5HO$	—3170 —1216	—4386	Doppelsalz mit 7HO	—7180	2794
SO_4H_4Az $SO_4Cu,5HO$	— 975 —1216	—2191	Doppelsalz mit 7HO	—5622	2431
ClK ClCu,2HO	—4574 +2323	—2251	Doppelsalz mit 2HO	—3491	1240

Man sieht, dass die Doppelsalze bei ihrer Auflösung eine Wärmemenge erzeugen, welche die Summe der durch die einzelnen Salze absorbirten Wärmemengen bedeutend übertrifft. Daraus folgt, dass beim Lösen von zusammenkrystallisirten Salzen noch mehr Arbeit geleistet wird als die, welche zur Lösung der einzelnen Salze nöthig ist. Die natürlichste Erklärung dieser Erscheinung ist, dass die einfachen Salze bei ihrer Lösung sich zu einem Doppelsalze vereinigen, womit eine Associationsarbeit verbunden ist, die nothwendig eine Wärmeentwickelung zur Folge hat. Die Zahlen in der Rubrik, welche die Differenzen angiebt, müssen demnach die Arbeit ausdrücken, welche zur Association der beiden einfachen Salze oder zur Dissociation der Doppelsalze nöthig ist.

Endlich machen die Vff. noch auf einen Umstand aufmerksam, welcher zeigt, dass man bisher ein Element ganz vernachlässigt hat, welches doch in Rechnung zu ziehen ist, wenn man über die Quelle der bei der Auflösung von wasserfreien Salzen entwickelten Wärme Aufschluss erlangen will; es handelt sich nämlich um eine Relation zwischen den entwickelten Wärmemengen und den Erscheinungen der Contraction, welche während der Auflösung der Salze eintritt.

Kennt man die Dichtigkeit d eines wasserfreien Salzes, so findet man unmittelbar das Volumen V, welches einem Aequivalent p der Substanz entspricht. Wird dieses Aequivalent gelöst z. B. in 1 Liter Wasser, so ist es leicht, die Zunahme v des Volumens der Salzlösung zu bestimmen. Diese Differenz V—v entspricht der wirklichen Contraction, welche das Salz während der Auflösung erfährt, u. nimmt man das Verhältniss $\frac{V-v}{V}$, so erhält man den Contractionscoëfficienten in Bezug auf das Volumen V. Die folgende Tabelle enthält für verschiedene Salze diese Werthe und ausserdem noch in der Columne c die den Salzen entsprechenden Calorien. Die Werthe von d sind den Untersuchungen von Filhol entnommen; was die Werthe von v betrifft, welche die wirkliche Volumzunahme der Salzlösung bezeichnet, so haben die Vff. sie nach zwei verschiedenen Methoden berechnet, welche in der folgenden Abhandlung besprochen sind.

Tabelle V.

Wasserfreie Salze	p	d	$V=\frac{p}{d}$	v	V—v	$\frac{V-v}{V}$	c
SO_4K	87 Grm.	2,6	33 Cmm.	21 Cmm.	12 Cmm.	0,36	—3170
SO_4Na	71	2,6	27	10	17	0,63	354
SO_4Cu	80	3,5	22	4	18	0,81	8149
SO_4Zn	80,75	3,4	23	4	19	0,83	9289
SO_4Mg	60,50	2,6	23	3	20	0,87	10152

Man sieht, dass die Calorien ziemlich regelmässig zunehmen, in dem Maasse, wie die Contraction V—v oder der Contractionscoëfficient selbst wächst. Man ist daher zu der Annahme genöthigt, dass die entwickelte Wärme mit der Contractionsarbeit zunimmt und von dieser, wenigstens zum Theil, herrührt. Diese Ansicht scheint noch

darin ihre Bestätigung zu finden, dass die Contractionsarbeit, welche für wasserfreie Salze mehr oder weniger beträchtlich ist, fast unwahrnehmbar für solche Salze wird, welche mit genügender Quantität Wasser krystallisiren. Man hat übrigens weiter oben gesehen, dass sich in letzterem Falle die Entwicklung von Wärme, welche für das wasserfreie Salz statthat, in Absorption von Wärme umkehrt. (C. r. 73. 1144.)

Ueber die Rolle, welche der Raum bei den Erscheinungen der Auflösung spielt,

von

Alph. Valson.

Wenn sich ein Salz in Wasser löst, so tritt im Allgemeinen Contraction ein, der Art, dass das Gesammtvolumen kleiner ist als das Volumen des Wassers plus dem des Salzes. Diese Erscheinung scheint mit anderen und besonders mit thermischen Vorgängen in Zusammenhang zu stehen. Der Vf. hat in Gemeinschaft mit Favre (s. die vorhergehende Abhandlung) beobachtet, dass die bei der Auflösung wasserfreier Sulphate entwickelte Wärme mit der Contraction zunimmt. Wenn diese Beobachtung allgemeine Gültigkeit hat, so wird man zu der Annahme geleitet, dass der Raum bei dem Studium der molecularen Vorgänge eine wesentliche Rolle spielt.

Sei ein constantes und immer gleiches Gewicht (1 Kilogrm.) Wasser gegeben, in welchem man ein Gewicht x (in Grm. ausgedrückt) eines Salzes löst; sei v die Volumenzunahme (ausgedrückt in Cubicc.), welche durch das Gewicht x des Salzes bedingt wird; sei endlich $1+y$ die Dichte der Lösung. Man hat dann $1+y = \frac{1+x}{1+v}$ $\left(\text{woher } v = \frac{x-y}{1+y}\right)$. Bestimmt man x, sowie die Dichtigkeit der Lösung, so erhält man durch diese Formel den Werth von v. Ist die Dichtigkeit des festen Salzes bekannt, so lässt sich das Volumen V, welches dem Gewichte x des Salzes entspricht, bestimmen und die Differenz $V-v$ ergiebt dann die wirkliche Contraction. Man leitet hieraus den Contractionscoëfficienten $\frac{V-v}{V}$, der sich auf die Volumeinheit des festen Salzes bezieht, ab.

Die Dichtigkeit der betreffenden Salzlösungen wurde mittels des Pyknometers bestimmt und auf drei Decimalen berechnet. Die erhaltenen Zahlen gestatten, die Werthe von v mit einer hinreichenden Genauigkeit zu berechnen, wenn die Lösungen mehr als 50 Grm. Salz im Liter enthalten; allein sie sind im Allgemeinen nicht genau genug, wenn der Titer der Lösung gering ist, weil in diesem Falle die Werthe von x und y sehr wenig verschieden sind. In diesem Falle muss man, um v mit Genauigkeit zu berechnen, den Werth von x mit 4 oder 5 Decimalen feststellen. Dies würde Schwierigkeiten bieten, ist indess zu vermeiden. Denn man kann die Werthe von v durch eine zweite, ebenfalls sehr einfache Methode bestimmen. Man nimmt einen kleinen Kolben von bekanntem Inhalte, der in eine calibrirte, und mit einer Scala versehene Röhre endigt, füllt denselben mit Wasser bis zum Nullpunkte der Scala und bringt das Salz unter Anwendung entsprechender Maassregeln hinein, nachdem man es vorher gewogen und in feines Pulver verwandelt hat. Man lässt nun die Auflösung erfolgen, während man den Kolben in Wasser von bestimmter Temperatur eintaucht. Darauf liest man an der Scala den Stand der Flüssigkeit ab und gelangt so leicht zur Kenntniss der Volumenzunahme v.

Tabelle I.

	V cc	v_1 cc	v cc	$\frac{V-v}{V}$
Chlorkalium	38,3	28,2	26,8	0,30
Chlornatrium	26,1	17,8	16,8	0,36
Chlorammonium	36,9	37,9	38,1	—0,03
Chlorcalcium	24,8	14,0	12,5	0,49
Chlorstrontium	26,8	8,9	6,0	0,77
Chlorbarium	27,8	15,2	12,5	0,55
Eisenchlorür	24,7	10,0	8,3	0,76
Jodkalium	54,3	51,4	51,0	0,06
Jodnatrium	43,5	41,6	41,0	0,06
Jodbarium	40,0	38,2	38,0	0,05
Schwefelsaures Kalium	33,1	20,7	18,5	0,44
„ Natrium	27,0	10,4	8,2	0,69
„ Magnesium	23,0	3,8	2,0	0,91

Schwefelsaures	Eisen	26,7	3,7	2,0	0,92
„	Zink	23,7	4,3	2,2	0,90
„	Kupfer	22,6	3,7	2,2	0,90
Salpetersaures	Kalium	52,2	38,7	37,0	0,29
„	Natrium	37,6	28,4	27,5	0,27
„	Calcium	36,6	14,6	13,5	0,36
„	Strontium	37,4	19,3	17,0	0,54
„	Barium	49,9	25,3	23,0	0,48
„	Blei	36,2	29,1	26,0	0,28
Kaliumcarbonat		30,4	9,4	6,5	0,78
Natriumcarbonat		21,1	— 0,9	— 5,0	1,23

Tabelle II.

		Formeln	V CC	v_1 CC	v CC	$\frac{V-v}{V}$
Schwefelsaures	Natrium	$SO_4Na,10HO$	105,9	100,5	95,0	0,10
„	Magnesium	$SO_4Mg,7HO$	70,2	65,5	63,5	0,09
„	Eisen	$SO_4Fe,7HO$	73,0	66,5	64,5	0,11
„	Zink	$SO_4Zn,7HO$	70,2	67,2	65,0	0,07
„	Kupfer	$SO_4Cu,5HO$	55,1	49,4	47,0	0,14
Natriumcarbonat		$SO_3Na,10HO$	100,7	89,6	87,0	0,13
Chlorbarium		$ClBa,2HO$	46,3	34,0	32,0	0,31
Salpetersaures	Calcium	$AzO_6Ca,4HO$	66,3	60,7	59,0	0,11
„	Strontium	$AzO_6St,5HO$	71,4	64,8	63,0	0,11

Die Tabelle I enthält die Resultate für die wasserfreien Salze und II für die wasserhaltigen Salze. Die Volumen sind in CC. ausgedrückt und bezogen auf in Grm. ausgedrückte Aequivalente. V bezeichnet das Volumen von 1 Aeq. festen Salzes vor der Auflösung; v_1 die Zunahme des Volumens durch Auflösung in 1 Liter Wasser; v die Zunahme, erzeugt durch Auflösung in einer unbegrenzten Menge reinen Wassers. Die Werthe von v und v_1 können ohne Schwierigkeiten und hinreichend genau berechnet werden; die Werthe von V besitzen vielleicht einige Ungenauigkeit, weil sie von der Dichtigkeit der wasserfreien Salze abhängen und diese Zahlen bei den verschiedenen Autoren nicht genau übereinstimmen. Der Vf. hat die Angaben von Filhol (Ann. Ch. Phys. [3] **21.** 147) benutzt und einige davon selbst durch directe Versuche berichtigt.

Die Resultate der obigen Tabellen führen zu folgenden Schlüssen: 1. Jedesmal, wenn man ein wasserfreies Salz in Wasser löst, findet Contraction Statt, nur bei Anwendung von Chlorammonium scheint eine geringe Ausdehnung zu erfolgen. 2. Die Mengen des wasserfreien Salzes, welche man zuerst löst, veranlassen die grösste Contraction; die letztere nimmt schnell ab, je höher der Salzgehalt der Lösung steigt und wird für sehr leicht lösliche Salze unmerklich, wenn die Lösungen sich dem Sättigungspunkte nähern. 3. Was die Energie der Contraction betrifft, so ordnen sich die zu den Versuchen verwendeten Salze wie folgt, in Bezug auf das metalloidische Radical: Carbonate, Sulphate, Chlorüre, Nitrate, Jodüre, und in Bezug auf das Metallradical: Eisen, Zink, Kupfer, Magnesium, Strontium, Barium, Calcium, Natrium, Blei, Kalium, Ammonium. 4. Nach Tabelle II geben die wasserhaltigen Salze einen viel geringeren Contractionscoëfficienten als die entsprechenden wasserfreien, und im Allgemeinen ist die Contraction um so viel schwächer, als die Zahl der im Salze enthaltenen Wasseräquivalente grösser ist. Es scheint hiernach, dass das Phänomen der Contraction schon bei der Krystallbildung, und zwar mit der Aufnahme der ersten Wasseräquivalente, erfolgt, die das Salz zu seiner Krystallisation nöthig hat. 5. Die Salze, welche im wasserfreien Zustande krystallisiren, sind zugleich diejenigen, deren Contractionscoëfficient der niedrigste ist, z. B. einerseits die Jodüre und Nitrate, andererseits die Salze des Kaliums und Ammoniums. Umgekehrt, je grösser der Contractionscoëfficient eines wasserfreien Salzes ist, um so beträchtlicher ist die Zahl der Krystallwasseräquivalente, z. B. kohlensaures und schwefels. Natron; schwefelsaures Eisen, Zink, Kupfer u. Magnesium. Die Eigenschaft, unter Aufnahme einer mehr oder weniger grossen Wassermenge zu krystallisiren, scheint daher mit der Thatsache in Zusammenhang zu stehen, dass das betreffende wasserfreie Salz eine starke Contraction erfährt. (C. r. **73.** 1376.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 3. **Chemisches Central-Blatt.** 17. Januar 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgang ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

G. Gustavson, Ueber die gegenseitige *Vertretung einiger Metalloide.* Borsäure und Phosphoroxychlorid wirken nach $B_2\Theta_3 + 2P\Theta Cl_3 = PB\Theta_4 + PB\Theta Cl_6$ auf einander ein, wenn man das Gemenge beider 8—10 St. lang auf 150° erwärmt. Destillirt man das Product der Reaction aus einem Paraffinbade, so sublimiren Krystalle von $PB\Theta Cl_6$, zersetzen sich dabei aber zum Theil in BCl_3 und $P\Theta Cl_3$. Der Rückstand von der Sublimation besteht aus $PB\Theta_4$ und ist wohl nur ein Gemenge: $2PB\Theta_4 = P_2\Theta_5 + B_2\Theta_3$, oder höchstens eine sehr lockere Verbindung, denn sie löst sich völlig in Wasser und aus der Lösung krystallisirt zunächst Borsäure, während in der Mutterlauge Phosphorsäure mit wenig Borsäure zurückbleibt. Glüht man die weisse Masse, so wird sie unlöslich in Wasser, löslich aber in kochenden Alkalien, indem Salze der Bor- und Phosphorsäure entstehen. Es hat sich nach dem Glühen offenbar die bereits von A. Vogel beschriebene salzartige Verbindung $PB\Theta_4$ gebildet. Die krystallisirte Verbindung $PB\Theta Cl_6$ entsteht äusserst leicht direct aus BCl_3 und $P\Theta Cl_3$, durch anhaltendes Sublimiren aber kann sie völlig in ihre Componenten zerlegt werden, schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch langsam, entweicht BCl_3. Durch Wasser und feuchte Luft wird sie sofort zersetzt. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre schmilzt sie bei 73°. Diese Verbindung zweier Säurechloride kann man als ein Salz betrachten, in welchem BCl_3 gewissermaassen die Base und $P\Theta Cl_3$ die Säure bildet. Denkt man sich darin das Chlor durch Sauerstoff ersetzt, so kommt man zur Formel des oben beschriebenen Körpers $PB\Theta_4$. — Genau in gleicher Weise wirken wasserfreie Phosphorsäure und Chlorbor auf einander ein nach $P_2\Theta_5 + 2BCl_3 = PB\Theta Cl_6 + PB\Theta_4$, wenn man das Gemenge beider 2—3 Tage lang auf 200° erhitzt. *Schwefel und Chlorbor* wirken selbst bei anhaltendem Erhitzen auf 250° nicht aufeinander ein. (Ztschr. Chem. [N. F.] **7**. 417.)

Scheurer-Kestner empfiehlt zur Darstellung reinen Ammoniaks, gewöhnliche Ammoniakflüssigkeit mit Kalihydrat zu versetzen. Hierdurch tritt eine bald sehr stürmisch werdende Gasentwickelung ein. Ein Theil Ammoniakflüssigkeit mit zwei Theilen Kali versetzt giebt zwei Drittheile reinen Ammoniaks als Gas. (Journ. Pharm. Ch. [4] **40**. 369.)

4. Organische Chemie.

Anna Wolkow, Ueber neue *Amidsäuren. Benzoyl-Paranitrotoluolsulpho-Amid*, $N(C_7H_6[N\Theta_2]S\Theta_2)(C_7H_5\Theta)H$. Zur Darstellung dieser Verbindung wurden äquivalente Mengen von Chlorbenzoyl und β-Nitrotoluolsulphosäure-Amid so lange auf 145° bis 150° erhitzt, als noch Salzsäure entwich. Die braune, sehr langsam krystallinisch erstarrende Flüssigkeit wurde mit Aether behandelt und einige Male aus siedendem Weingeiste umkrystallisirt. Das neue Amid bildet sternförmig vereinigte flache Prismen, schmilzt bei 130°, löst sich leicht in siedendem Weingeiste, weniger in kaltem und sehr wenig in Aether oder kochendem Wasser. Aus Wasser krystallisirt es in sehr feinen langen Nadeln. Die Lösungen

des Amides reagiren sauer. Kohlensaure Alkalien werden unter Brausen vom Amid gelöst, und auf Zusatz von HCl fällt das Amid als eine zähe, langsam erstarrende Masse heraus. Ebenso werden $BaCO_3$ und $CaCO_3$ zersetzt. In der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes fällen $BaCl_2$ u. $AgNO_3$ das Barium-, resp. Silbersalz. Das *Kaliumsalz*, $N(C_7H_6[NO_2]SO_2)C_7H_5O)K$, durch Lösen des Amides in Pottasche, Verdunsten zur Trockne und Umkrystallisiren aus Weingeist erhalten, bildet warzenförmig vereinigte Nadeln. Löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Das *Bariumsalz*, $N(C_7H_6[NO_2]SO_2)(C_7H_5O)Ba'$, ist unlöslich in Weingeist, schwer löslich in Wasser. Die wässerige Lösung scheidet bei gewöhnlicher Temperatur sternförmig vereinigte Nadeln ab, beim Verdunsten im Wasserbade aber krystallinische Rinden, aus feinen Nadeln bestehend. Das *Calciumsalz*, $N(C_7H_6[NO_2]SO_2)(C_7H_5O)Ca' + H_2O$, krystallisirt aus Wasser oder siedendem Weingeiste in Warzen. Das *Silbersalz* wird durch Fällung als ein zäher Niederschlag erhalten, der hornartig erstarrt. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak. Es wird selbst durch anhaltendes Kochen mit Salzs. nur sehr schwer völlig zersetzt. — *Benzoyl-Paranaphtalinsulpho-Amid*, $N(C_{10}H_7SO_2)(C_7H_5O)H$. Man verfährt wie oben und reinigt das Product zunächst durch Behandeln mit Weingeist, um freies Chlorbenzoyl zu entfernen, löst dann in Pottasche, fällt mit Salzsäure u. krystallisirt aus siedendem Weingeiste um. Das Amid ist ziemlich schwer in Weingeist löslich u. krystallisirt daraus in vierseitigen Prismen. Noch schwerer löst es sich in Aether und krystallisirt daraus in feinen Körnern. In Wasser ist es fast unlöslich; es löst sich in Essigs. Schmelzp. 194—5°. Das Amid hat ebenso ausgesprochen saure Eigenschaften wie das vorhin beschriebene. Das *Kaliumsalz*, $N(C_{10}H_7SO_2)(C_7H_5O)K$, wie oben dargestellt und gereinigt, krystallisirt aus Weingeist in Rinden, die in feinen Prismen bestehen. Leicht löslich in Wasser und Weingeist. *Bariumsalz* ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in feinen Nadeln. Unlöslich in Weingeist. Formel $N(C_{10}H_7SO_2)(C_7H_5O)Ba'$. Das *Calciumsalz*, $N(C_{10}H_7SO_2)(C_7H_5O)Ca' + \frac{1}{2}H_2O$, ist leichter löslich als das Bariumsalz und krystallisirt in Nadeln. Krystallisirt aus wässerigem Weingeiste in sternförmig vereinten Nadeln. Das *Silbersalz*, $N(C_{10}H_7SO_2)(C_7H_5O)Ag$, durch Fällung erhalten, ist ein weisser, in Wasser fast unlöslicher, in Ammoniak leicht löslicher Niederschlag. Krystallisirt aus NH_3 in sternförmig vereinten Nadeln. — Das Cu-, Pb-, Zn-Salz sind schwer löslich. (Ztschr. Chem. [N. F.] 7. 422.)

L. Barth und **C. Senhofer**, Ueber *Disulphobenzoësäure* und eine neue *Dioxybenzoës*. (Wien. Sitzungsber. **64**. 157; C.-Bl. 1871. 580.)

Anna Wolkow, Ueber die Einwirkung des *β-Toluolsulphosäure-Chlorides* auf Säure-Amide. *Para-Toluolsulphosäurechlorid* und *Benzamid*. Erhitzt man gleiche Moleküle beider Körper im Oelbade auf 135°, so entweicht Salzsäure und entsteht Benzonitril. Nach beendeter Reaction wurde mit Wasser versetzt, wobei das Benzonitril ölig zurückblieb, während *Paratoluolsulphosäure* in Lösung ging. Die Reaction verläuft demnach nach der Gleichung: $C_7H_7SO_2Cl + NH_2(C_7H_5O) = C_7H_7SO_3H + C_7H_5N + HCl$. — *Zimmtsäure-Amid*. Ein Gemisch äquivalenter Mengen Zimmtsäure-Amid und β-Toluolsulphos.-Chlorid entwickelt beim Erhitzen auf 115—130° Salzsäure, zugleich entstehen Zimmtsäure-Nitril und β-Toluolsulphosäure: $C_7H_7SO_2Cl + NH_2(C_9H_7O) = C_7H_7SO_3H + C_9H_7N + HCl$. — Auf *Acetamid* wirkt β-Toluolsulpho-Chlorid ganz analog ein, nur erhält man neben β-Toluolsulphosäure nicht Acetonitril und Salzsäure, sondern die bekannte Verbindung beider. (Ztschr. Chem. [N. F.] 7. 421; vergl. diese Nummer S. 45.)

Kachler, Studien über die Verbindungen aus der *Camphergruppe*. (Wien. Sitz.-Ber. **64**. 125; C.-Bl. 1871. 676.)

F. Wreden, Ueber die Darstellung und Basicität der *Camphersäure* und *Mesocamphersäure*. Eine Lösung von 150 Gr. Campher in 2 Liter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,27, d. h. 1 Vol. käuflicher HNO_3 und $\frac{1}{2}$ Vol. H_2O (der Campher scheidet sich dabei als öliges Nitrat ab) wird in birnförmigen, enghalsigen Kolben von 4 Litern Inhalt im Wasserbade erwärmt. In den Hals des Kolbens kittet man mit Gypsbrei eine Glasröhre ein, deren anderes umgebogenes Ende direct in den Zug gelegt wird. Man erhitzt (etwa 50 St. lang) bis die Dämpfe im Rohre nur schwach gefärbt sind. Man erhält so die Hälfte des Gewichtes von Campher an reiner, durch Lösen in Alkali und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigter Camphersäure. Die Camphersäure, welche man gewöhnlich als wahre zweibasische Säure auffasst, ist von Weyl (C.-Bl. 1868. 833) als eine Oxyketonsäure angesprochen. Ueber die Formeln $C_8H_{14}(CO_2H)_2$ oder $C_9H_{14}(HO)O(CO_2H)$ würden Reductionsversuche entscheiden können. Aber durch Natriumamalgam, Zink und Schwefelsäure etc. wird Camphersäure nicht reducirt. Durch HJ entsteht Mesocamphersäure oder der Kohlenstoff C_8H_{14}. Eine bei 0° rauchende HJ zersetzt die Camphersäure schon bei 100° unter Abscheidung von Gasen. Wahrscheinlich wirkt ebenso auch Phosphorsäure (Gille, Forts. v. Gmelin's Chem. 7. I. 411) ein und Gille's *Campholen* ist, wie schon Berthelot hervorhob (Bull. Soc. Chim. 11. 109), nicht C_9H_{16}, sondern C_8H_{14}; damit stimmen auch Gille's Angaben besser überein. Alles scheint darauf hinzudeuten, dass Camphersäure wirklich eine *Dicarbonsäure* ist, die besonders leicht ein Mol. H_2O abscheidet. — *Mesocamphersäure*. Ausser den vier bekannten isomeren Camphersäuren (rechts- und linksdrehende; inactive oder Paracamphersäure; unlösliche inactive,

vergl. Chautard, C.-Bl. 1863. 858) erhält man eine fünfte isomere Modification durch Behandeln der Camphersäure mit HCl oder HJ. Sie steht zur gewöhnlichen Camphersäure in demselben Verhältnisse wie die Mesoweinsäure zur Weinsäure. Man erhitzt je 1 Grm. Camphersäure mit 6 C.-C. HJ (spec. Gew. = 1,6) etwa 2 Tage lang auf 150—160°. Alle Säure ist dann gelöst und scheidet sich beim Erkalten als eine geschmolzene Masse aus. Beim Oeffnen der Röhren ist fast kein Druck bemerkbar. Man trennt die gebildete neue Säure von der unveränderten gewöhnlichen durch fractionirtes Krystallisiren aus Wasser, worin sie leichter löslich ist und vor dem Lösen schmilzt. In reinem Zustande krystallisirt sie aus Wasser in verflochtenen Haaren oder warzenförmig. Sie enthält kein Krystallwasser. Die Analyse führte zur Formel $C_{10}H_{16}O_4$. Die Mesocamphersäure schmilzt bei 113° und erstarrt beim Erkalten glasartig. Sie ist inactiv. Aus Alkohol oder Aether scheidet sie sich ölförmig ab und krystallisirt dann nur mit der Zeit. Sie geht nicht so leicht in Anhydrid über wie gewöhnliche Camphersäure; sie krystallisirt aus der Lösung in Vitriolöl unverändert aus, während gewöhnliche Camphersäure hierbei in Anhydrid übergeht. Durch anhaltendes Behandeln mit Schwefelsäure giebt die Mesosäure eine Sulphosäure mit den Eigenschaften von Walter's Sulphocamphersäure. Beim Erhitzen giebt die Mesosäure ein Sublimat vom Anhydrid der gewöhnlichen Camphersäure. Die Salze sind wenig gut charakterisirt. Das *Ammoniaksalz* bildet eine durchsichtige amorphe Masse von saurer Reaction. Das *Calciumsalz*, $C_{10}H_{14}CaO_4$, enthält Krystallwasser und bildet Häutchen. — Durch wiederholtes Krystallisiren aus Wasser oder besser aus wässerigem Weingeiste, oder durch anhaltendes (zweiwöchentliches) Kochen der mit HCl angesäuerten wässerigen Lösung nimmt die Mesosäure die Krystallform, Löslichkeit und den Schmelzpunkt der gewöhnlichen (rechtsdrehenden) Camphersäure an, nur bleibt sie inactiv. Durch Behandeln mit viel und concentrirter HJ erhält man die Kohlenwasserstoffe C_8H_{14}, C_8H_{16}, C_8H_{18}. Durch zweitägiges Erhitzen von je 5 Grm. gewöhnlicher Camphersäure mit 20 C.-C. bei 0° rauchender Salzsäure auf 140° entstehen kaum Gase, es wird ebenfalls Mesocamphersäure gebildet. Erhitzt man das Gemenge von Camphersäure und conc. HCl auf 200°, so entsteht der *Kohlenwasserstoff* C_8H_{14}. Bei der Einwirkung von HJ und HCl auf gewöhnliche Camphersäure wird zuweilen in geringer Menge ein saures Oel gebildet und dann ist in den Röhren Druck enthalten. Ein Theil des Oeles verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Bei vorsichtigem Operiren bildet sich kein Oel und dann ist kein Druck in den Röhren. (Zeitschr. Chem. [N. F.] 7. 419.)

F. Wreden, Ueber *Amidocamphers. Amidocamphersäure-Anhydrid*, $C_{10}H_{13}(NH_2)O_3$ (C.-Bl. 1871. 597) entsteht durch Erhitzen von Bromcamphersäure-Anhydrid, $C_{10}H_{13}BrO_3$ (C.-Bl. 1871. 274) mit wässerigem Ammoniak auf 150°, bis ersteres völlig gelöst ist. Beim Erkalten krystallisirt das Anhydrid in dem Camphersäureanhydrid ähnlichen Nadeln. Man wäscht es mit Wasser und krystallisirt es aus Alkohol um. Man erhält etwa die Hälfte der theoretischen Ausbeute. Das Anhydrid schmilzt bei 208°, fängt aber schon bei 150° an zu sublimiren. Es löst sich wenig in kaltem Alkohol, Aether, siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Salpetrige Säure verwandelt es in Oxycamphersäure-Anhydrid, $C_{10}H_{13}(HO)O_3$. Durch dreistündiges Erhitzen mit Wasser auf 150° wird es nicht verändert. Durch Kochen mit verdünnter (10 procentiger) Alkalilösung geht es in Amidocamphersäure über, durch concentrirte Alkalien in das Oxyanhydrid, $C_{10}H_{13}(HO)O_3$. — *Amidocamphers.*, $C_{10}H_{15}(NH_2)O_4 + H_2O$. Man kocht das Anhydrid mit verdünntem Alkali, fällt mit Salzsäure und reinigt durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Die Säure ist in kaltem Alkohol löslicher als ihr Anhydrid. Sie krystallisirt in kleinen glänzenden Prismen, löst sich schwer in Aether und kochendem Wasser, schmilzt unter Anhydridbildung bei 160°. Die krystallisirte Säure verliert bei 85° das Krystallwasser und geht zwischen 85—160° in das Anhydrid über. Beim Behandeln mit salpetriger Säure, concentrirter Salz- oder Schwefelsäure entsteht Oxycamphersäure-Anhydrid. — Das *Calciumsalz*, $[C_{10}H_{14}(NH_2)O_4]_2Ca + 2H_2O$, krystallisirt in durchsichtigen prismatischen Krystallen. In Wasser leicht löslich. Das neutrale Salz, $C_{10}H_{13}(NH_2)CaO_4$, darzustellen, gelang nicht. Das *Kupfersalz* krystallisirt aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, in glänzenden blauen Nadeln. Die Lösung scheidet bei 60° das Amidoanhydrid aus, wahrscheinlich neben Kupferoxyd. Das *Cadmiumsalz* ist leicht löslich und bildet irisirende Häutchen. — Da das Amidocamphersäure-Anhydrid in die Säure übergeht, so sind die früher beschriebenen Brom- und Oxycamphersäure-Anhydride wirklich Derivate des Camphersäureanhydrids. Man hat demnach

$C_8H_{14}(C_2O_3)$	schmilzt	bei	217°
$C_8H_{13}Br(C_2O_3)$	"	"	215°
$C_8H_{13}(HO)(C_2O_3)$	"	"	201°
$C_8H_{13}(C_2H_5O)(C_2O_3)$	"	"	63°
$C_8H_{13}(NH_2)(C_2O_3)$	"	"	208°

Das Oxyanhydrid der zweibasischen Camphers. ist der erste Repräsentant einer neuen Gruppe von säureartigen Körpern, die kein Carboxyl enthalten. Die Säurenatur des Körpers ist festgestellt durch die Darstellung von Salzen, des Aethers, Amids und des Chlorids, das mit Wasser in Salzsäure und Oxycamphersäure-Anhydrid zerfällt. Der Körper könnte daher *Camphansäure* genannt werden. Von hierher gehörigen Körpern wäre nur Kekulé's Bromcitraconsäure-Anhydrid, $C_5H_3BrO_3$, zu rechnen, das aus kochendem Wasser krystallisirt und aus der

Bromcitraconsäure durch Liegen an der Luft entsteht, während das Citraconsäure-Anhydrid unter diesen Umständen leicht in Säure übergeht. (Ztschr. Chem. [N. F.] **7.** 418.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Camboulises hat die Blüthen der *Römischen Chamille* untersucht u. daraus eine Säure abgeschieden, welche wahrscheinlich identisch mit derjenigen ist, die Pattone in den Blüthen der gewöhnlichen Chamille aufgefunden hat. Um die Säure darzustellen, werden die trocknen Blüthen mit Aether ausgezogen, der Auszug zur Trockne bis zur Extractconsistenz eingedampft, der Rückstand mit heissem destillirten Wasser aufgenommen, warm filtrirt und 24 Stunden lang stehen gelassen. Darauf filtrirt man von Neuem, dampft zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Aether auf und überlässt der freiwilligen Verdunstung. Man erhält auf diese Weise grosse prismatische Krystalle der Säure. (Journ. Pharm. Chim. [4] **40.** 337.)

Theodor Husemann, Ueber *antidotarische Behandlung der Vergiftung mit Carbols.* Der ausgedehnte Gebrauch der Carbolsäure in der Medicin hat im Laufe der letzten Jahre die Veranlassung zu einer Reihe von Vergiftungen gegeben, die in ihrer überwiegenden Mehrzahl tödtlich verlaufen sind. Vf. zählt deren eine grosse Anzahl auf. Um ein passendes Antidot zu finden, wurden verschiedene Versuche ausgeführt. Zunächst stellte man die Menge fest, welche zur Tödtung von Thieren erforderlich ist. Es ergab sich, dass Kaninchen sicher bei einer Gabe von 0,5 Grm. in conc. wässeriger Lösung (gleich 0,35 Grm. auf 1000 Grm. Körpergewicht), Katzen dagegen schon bei 0,15 Grm. auf 1000 Grm. starben. Unwirksam als Antidot verhielt sich im Widerspruche mit den Angaben namentlich von Calvert, fettes Oel (Baumöl oder Mandelöl). Dagegen wurden sehr befriedigende Resultate bei Anwendung von *Zuckerkalk* erhalten. 16 Thle. weisser Hutzucker wurden in 40 Thln. Wasser aufgelöst und hierauf 5 Thle. guter und mit Wasser gelöschter Kalk zugesetzt, die Mischung 8 Tage lang unter öfterem Umschütteln digerirt, filtrirt und das Filtrat unter 100° zur Trockne verdunstet. Nach dem Ausfalle der mit diesem Mittel angestellten Experimente glauben die Vff. den Zuckerkalk als Gegengift bei interner Vergiftung mit Carbolsäure zur Anwendung empfehlen zu dürfen. Da aber gegenwärtig der Zuckerkalk noch nicht in den Arzneischatz aufgenommen ist, so wurden auch Versuche mit kohlensaurem Kalk gemacht, welche zwar weniger eclatante Resultate gaben, sich aber immerhin nicht unwirksam erwiesen. Die Versuchsthiere, welche Kalkcarbonat erhielten, sind nicht alle am Leben geblieben. Völliges Ausbleiben der Vergiftungserscheinungen wurde nur dann beobachtet, wenn man die Magenwandungen zuerst durch Einführung einer gewissen Menge von der Kalkcarbonat-Milch geschützt, dann die Carbolsäure eingeführt und nun wiederum das Antidot in grösserer Menge eingestürzt hat. (Pharm. Ztschr. für Russland **10.** 609.)

A. J. van Rossum, Ueber die Flüssigkeit der *Cimbex-Larven.* Die Larven der veränderlichen Blattwespe (Cimbex variabilis) haben an beiden Seiten des Körpers eine Reihe Oeffnungen, aus denen sie beim Berühren einen grünen Saft spritzen. Vf. hat eine grössere Menge solcher Larven auf den Blättern einer Grauerle (*Alnus incana*) gefunden und die Flüssigkeit derselben untersucht. Die verdünnte Lösung derselben coagulirt beim Erwärmen (die Flocken lösen sich in Natronlauge), wird von verdünnter Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure gefällt; der Niederschlag löst sich in Natronlauge. Dreibasische Phosphorsäure und Essigsäure erzeugen keinen Niederschlag, wohl aber entsteht ein solcher auf Zusatz von Ferro- oder Ferridcyankalium. Concentrirte Salpetersäure färbt die Flocken gelb und löst sie; bei längerem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure entsteht allmälig eine bräunliche Färbung. Die Auflösung des Saftes wird von Quecksilberchlorid, Kupfersulphat, Bleiacetat gefällt. Beim Erhitzen mit einer Lösung von Quecksilber in Salpetersäure färbt sich die Flüssigkeit roth. Ausserdem erzeugen Alkohol, Gerbsäure, Carbolsäure und Anilin Niederschläge. Aus diesen Reactionen geht hervor, dass die untersuchte Flüssigkeit die ziemlich concentrirte Lösung einer Proteïnsubstanz ist, welche die grösste Aehnlichkeit mit Albumin zeigt. Nachdem der Proteïnstoff durch Kochen der schwach angesäuerten Lösung ausgefällt war, lieferte das Filtrat nach Eindampfung blos eine Spur einer weissen Asche. Ueber die Natur des grünen Farbstoffes (vielleicht Chlorophyll ?) konnte nichts Näheres ermittelt werden; durch Alkalien wird die Farbe gelblichgrün. (Ztschr. Chem. [N. F.] **7.** 423.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Tasche, Ueber *Infusorienerde.* Am Vogelsberge, zwischen den Dörfern Altenschlirf und Steinfurth im Grossherzogthume Hessen-Darmstadt, tritt eine Ablagerung von Infusorienerde, ähnlich der in der Lüneburger Heide vorkommenden (s. Polyt. J. 1870. **197.** 379) auf. Dieselbe liegt am sogen. Katzenklos, etwa 10 Minuten von Altenschlirf und 5 Min. von Steinfurth, und zwar am südwestlichen Abhange eines Bergrückens, der die Thäler der

Altfell und der Luder, welche Bäche dem Gebiete der Fulda angehören, von einander scheidet. Das Lager erstreckt sich von Osten nach Westen, fällt gegen Süden ein und wird daselbst von Thon- und Tuffschichten bedeckt. Nach der Analyse von Tasche besteht die Infusorienerde, bei 100°C. getrocknet, aus 91,5 Kieselerde, 0,5 Eisenoxyd, 8,0 Wasser und organischen Beimengungen. (Berggeist 1871. Nr. 97; Polyt. Journ. **202.** 478.)

J. Erichsen, Einige Bemerkungen über die *Grundwasserverhältnisse* Petersburgs. (Pharm. Zeitschr. für Russland **10.** 545.)

8. Technische Chemie.

Metalloide.

Friedrich Bode, Ueber die Zersetzung *nitroser Schwefelsäure* mittels des Glover-Thurmes und über die damit verbundene Concentration von Schwefelsäure auf 60° B. Das Glover'sche Verfahren (C.-Bl. 1871. 618) ist in Deutschland allerdings so gut wie unbekannt und besitzt, insofern es nicht nur die Denitrirung der Salpeterschwefelsäure bewirkt, sondern zugleich auch die Kammersäure auf 60° B. concentrirt, unleugbare Vorzüge. Trotzdem kann der Vf. die Annahme des Glover'schen Apparates und Verfahrens nicht durchweg und nur unter gewissen Verhältnissen befürworten. Benutzt man nämlich die Wärme der Kiesöfen zur Concentration der Säure, so lässt sich derselbe Zweck erreichen. Wenn man die Kammersäure von 50° auf 60° B verstärkt, so ist dazu bei Anwendung von Pfannen mit Unterfeuerung ein Aufwand von 16 Gewichtstheilen mittelguter Steinkohlen auf 100 Gewichtstheile 60 grädiger Schwefelsäure erforderlich. Setzt man den absoluten Heizeffect der Steinkohlen zu 7000 Wärmeeinheiten, so entspricht obiger Kohlenaufwand einer Wärmemenge von 112000 Wärmeeinheiten. Nach Dulong entwickelt Eisen mit 1 Gewichtstheile Sauerstoff zu Eisenoxyd verbrennend 4327 Wärmeeinheiten, und es giebt folglich die Verbrennung von 1 Gewichtstheile Eisen 1855 Wärmeeinheiten. Ferner resultiren durch Verbrennung von 1 Gewichtstheile Schwefel 2600 Wärmeeinheiten. Es geben daher 100 Gewichtstheile Schwefelkies 225233 Wärmeeinheiten. Die in 100 Gewichtstheilen Schwefelkies enthaltenen 53,33 Gewichtstheile Schwefel würden 199 Gewichtstheile Schwefelsäure von 60° B. liefern, und man hätte daher zur Herstellung von 100 Gewichtstheilen 60 grädiger Schwefelsäure, wenn man die bei der Schwefelkiesverbrennung entwickelte Wärme zur Concentration benutzt, 113200 Wärmeeinheiten disponibel. Das ist aber die gleiche Menge, welche oben aus dem Aufwande an Steinkohlen als zur Herstellung von 100 Gewichtstheilen 60 grädiger Schwefelsäure aus Kammersäure nöthig gefunden wurde Man kann nicht sagen, dass diese Thatsache bisher in der Praxis der Schwefelsäurefabrication entfernt in dem Umfange benutzt worden ist, als sie es verdient. In Deutschland hat der Vf. die Nutzbarmachung der von den Kiesöfen abgehenden Wärme zwar mehrfach angetroffen, indessen sind die Einrichtungen meistentheils nicht hinreichend, um die aus dem verbrannten Schwefelkiesquantum producirte Säuremenge auf den Röstöfen selbst auf 60° B. zu verstärken, und wohl nur die von Gerstenhöfer angelegten Stuffkiesöfen machen hiervon eine Ausnahme. Diese leisten in der That in Bezug auf die Concentration der Kammersäure was man nur wünschen kann, und es wäre nachzusehen, ob Glover's Verfahren der Zersetzung der nitrosen Schwefelsäure, verbunden mit der Concentration der Kammersäure, in anderer Hinsicht noch Vortheile bietet, welche ihm den Vorzug geben.

Von den Vortheilen, welche Lunge rühmt, müssen einige gestrichen werden. Nämlich zuerst der Vortheil der Ersparniss an Wasserdampf für die Kochtrommel, da man statt derselben die Denitrirung der Salpeterschwefelsäure bekanntlich auch in der Bleikammer selbst auf terrassenartig aufgestellten Schalen von feuerfestem Thone (Cascaden) mittels kalten oder erwärmten Wassers bewirken kann Ferner fällt natürlich der Posten für Kohlenaufwand weg, sobald man mit der Wärme der Kiesöfen concentrirt. Was den Verlust durch entweichende Schwefelsäuredämpfe anbetrifft, welcher bei Verdampfung in offenen Pfannen stattfindet, so findet man über die Grösse desselben keine Angaben. Der Vf. gesteht diesen Verlust zwar zu, hat indessen in der Praxis, wo mit abgemessenen Mengen Kammersäure gearbeitet wurde, noch nicht finden können, dass zwischen der erhaltenen 60 grädigen Schwefelsäure und der angewandten Menge Kammersäure sich nennenswerthe Differenzen ergeben hätten. Demnach dürfte der Verlust in der That nur höchst gering sein. Die Reparaturkosten, welche die Pfannen auf den Kiesöfen verursachen, sind sehr mässig. Setzt man die Dauer einer Bleipfanne (deren Blech mit 18 Pfd. pro rhein. Quadratfuss) auf 12 Mon., so bleibt man unter dem Durchschnitte. Glover's Apparat will ebenfalls im Stande gehalten sein. Wie hoch man seine Instandhaltung anzusetzen hat, kann, wie auch Lunge angiebt, vorläufig noch nicht bestimmt gesagt werden, da die Abnutzung sich darnach richtet, wie heiss die Röstgase in den Thurm treten, oder wie weit derselbe von den Kiesöfen entfernt ist, und in dieser Beziehung noch mehrjährige Erfahrungen abzuwarten sind. Auch hebt Lunge mehrfach selbst hervor, dass man sehr sorgfältig ausgewähltes Material bei der Ausführung anwenden muss. Ohne Zweifel dürfte in Deutschland manches Lehr-

geld zu bezahlen sein, bis man geeignete Materialien kennen gelernt hat. Endlich wird auch noch angeführt, dass man die Stellung des Glover-Thurmes, d. h. seinen Abstand von den Kiesöfen, nur durch Tasten zu ermitteln hat. Bringt man ihn zu nahe an die letzteren, so wird er einer schnelleren Abnutzung unterliegen; stellt man ihn zu weit ab, so wird er, wenn auch gewiss noch vollkommen denitrificiren, aber nicht mehr genügend concentriren, in welchem Falle dann doch die Anlage einer Pfannenconcentration erforderlich ist. Nach alledem ist, so lange man in der Lage ist, die Kammersäure in hinreichender Menge schon mit der Wärme der Röstöfen zu concentriren, die Annahme von Glover's Verfahren nicht zu empfehlen. In dieser Lage wird man aber im Allgemeinen sein, wenn man Stuffwerk in den Röstöfen verbrennt. Anders liegt die Sache, wenn man Schliege und Schliegöfen anwendet. Hier bedingt der von den Röstgasen mit gerissene Flugstaub die Anlage von Flugstaubkammern, auf denen sich in der Regel eine Pfannenconcentration nur unbequem einrichten lassen würde. Hier wäre also als Ersatz die Concentration in Glover's Thurme am Platze. (Polyt. Journ. **202**. 448.)

Alkalien, Salze, Glas.

H. E. Benrath, Ueber *Barytgläser.* (Aus des Vf's. „Beiträge zur Chemie des Glases", durchs Polyt. Journ. **202**. 422.)

Carl Fürstenau, Ueber das *Blaubrennen des Ultramarins direct aus der Rohmasse.* Mengt man alaunhaltiges Ultramaringrün mit einer schwachen Lösung von Harz in Schwefelkohlenstoff, so dass es eben feucht erscheint, und glüht über der Spirituslampe im Porcellantiegel, so erhält man Blau. Dies ist der Fundamentalversuch für das ganze Verfahren. Entfernung des das Grün bedingenden Schwefels durch fein zertheilten Kohlenstoff, bei einer die Bildung von Schwefelkohlenstoff einleitenden Glühhitze, ist die Aufgabe. Dies erfordert aber neben dem feinst vertheilten Kohlenstoffe auch freien Schwefel im Ultramaringrün, also Material zu Fünffach-Schwefelnatrium und Ueberschuss an Kohle oder besser Harz in der Rohmasse. Fernere Bedingung ist „Nichtsintern des Grüns", also Erzeugung desselben bei möglichst niedriger Temperatur; desshalb leicht gebrannter Kaolin, frei von noch unzersetztem Feldspathe, wenn nöthig, je nach dem Thonerdegehalte, unter Beifügung von Kieselerde (feinstgemahlenem Quarz, Infusorienerde etc.) Die Mischungen schwanken je nach den anzuwendenden Oefen u. Steinkohlen etwa zwischen folgenden Verhältnissen: 100 Kaolin, 90 Soda, 110 Schwefel, 10 Harz, 10 Kohle und 100 Kaolin, 95 Soda, 120 Schwefel, 15 Harz. Die Masse wird erst ohne Schwefel und Harz feinst gemahlen, dann mit dem pulverisirten Schwefel und Harze gemischt und hierauf locker in die Häfen gefüllt. Die Häfen werden umgestürzt, d. h. auf den Deckeln stehend in den Ofen gesetzt. Anfangs wird langsam geschürt, so dass erst nach 5—6 Stunden der Ofen auf seiner richtigen Gluth (dunklen Rothgluth) steht, auf welcher er, je nach dem Zusatze von Harz, der Grösse der Oefen und der Weite der Häfen, 13—20 Stunden erhalten wird. Jedes, auch das mindeste Ueberhitzen verhindert das Blaubrennen; die Grenzen, innerhalb deren es stattfindet, sind eng, doch bringen einige Probebrände hierin für einen geübten Heizer bald Sicherheit. Nach langsamer Abkühlung kann der Ofen geöffnet werden. Die Masse muss in ein schön röthliches Blau verwandelt sein, welches äusserst zart, weder an den Rändern der Häfen weiss, noch im Innern ungaar sein mag, und ohne „egalisirt" zu werden sofort in die Wässerung gebracht werden kann. Ist dies nicht Alles im vollkommensten Maasse und allezeit sicher der Fall, so verschwindet der Vortheil der berühmten Blaubrennerei, welcher eigentlich nur darin besteht, dass ein einmaliger Gefässwechsel erspart wird. Es ist dieselbe Zeit nöthig wie beim Grünbrennen und Rösten, denn ein Grünbrand von 28 Centnern Rohmasse in einem Ofen dauert nur 8 Stunden und das Rösten höchstens 10 Stunden. Beides kann je von einem Arbeiter begonnen und zu Ende geführt werden, was bei der langen Schürzeit beim directen Blaubrennen nicht der Fall ist, sondern derselbe Brand von dem einen Arbeiter begonnen und von einem anderen vollendet werden muss. Ein anderer Nachtheil liegt darin, dass die Ultramarinbildung, bei so niedriger Temperatur, eine mehr oberflächliche bleibt, und deshalb das Rohblau in den Nassmühlen viel zu hell wird. Endlich ist es nicht möglich auf diese Weise Glaubersalzultramarin oder die sogenannten „Nürnberger Sorten" zu erzeugen. Uebrigens sind die Producte, bei vollkommenem Gelingen, sehr schön. (Polyt. Journ. **202**. 446.)

Beringer, Ueber die *Fabrication* und *Verwendung des künstlichen Schwerspaths.* Der künstlich dargestellte Schwerspath ist besonders seiner feinen Zertheilung wegen dem natürlichen vorzuziehen. Er bildet ein vorzügliches Material zur Fabrication von Glanz- und Kartenpapieren, zur Herstellung von Glanztapeten, papiernen Halskragen, überhaupt als Füllstoff für Papier; namentlich schöne Schreibpapiere, die sich zart anfühlen und einen feinen Glanz geben sollen. Wenn es auch der Theorie nach gleichgültig ist, ob das Blanc fixe aus Schwerspath oder aus kohlens. Baryt dargestellt wird, so scheint alles aus Schwerspath dargestellte von geringerer Qualität, weil es nicht möglich ist durch Reduction des Schwerspaths mit Kohle und Zersetzuug des Schwefelbariums mit Schwefelsäure einen reinen,

schwefelfreien Niederschlag zu erhalten. Das einzige Mittel, um aus Schwerspath Blanc fixe zu erhalten, ist, das Chlorbarium möglichst rein im krystallisirten oder calcinirten Zustande herzustellen, wodurch die Herstellungskosten aber grösser werden, als wenn man mit kohlensaurem Baryt arbeitet. Der gefällte schwefelsaure Baryt kann nicht durch künstlichen schwefelsauren Kalk (pearl hardening) ersetzt werden, da derselbe im Wasser nicht unlöslich ist. Das sogen. Annalin ist nicht ein Kalk, sondern ein fein gemahlener Gyps, welcher seinen Namen der Annamühle bei Osterode verdankt und ein sehr guter, billiger Zusatz zu gewöhnlichen Papieren ist. Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewbfl. in Preussen 1871. 138.)

Metallurgie.

Leuschner, Ueber *Bleizusatz beim Raffiniren des Kupfers.* Auf englischen Kupferhütten setzt man dem Kupfer für gewisse Zwecke Blei zu. Bei Walzkupfer geschieht dies stets, weil die englischen Hüttenleute nach ihren Erfahrungen auf das Bestimmteste behaupten, dass dasselbe ohne diesen Zusatz niemals sicher gut gewalzt oder gehämmert werden kann. Bewährte Schmelzer versichern sogar, dass sie das reinste Kupfer von vorzüglicher Qualität mit Blei versetzen würden, wenn es in Blech verwandelt werden sollte, weil sonst kein Mensch im Stande sei, den Erfolg einer guten Walzarbeit zu garantiren. Dem Kupfer zur Drahtfabrication für die Telegraphenleitungen setzt man dagegen weniger Blei zu und möchte es am liebsten ganz vermeiden, wenn nicht auch wiederholte Erfahrungen gemacht worden wären, dass es sonst zu viel Ausschuss giebt. Soll endlich das Kupfer zur Messingfabrication benutzt werden, so hält man den Bleizusatz für gefährlich und er bleibt fort. Diese Ansichten sind unter den englischen Schmelzern so verbreitet und anerkannt, dass absolut Niemand anders arbeitet. Es mag dahingestellt bleiben, ob diese Annahmen wirklich für alle Kupfersorten zutreffen, und ob sie sich nicht vorzugsweise für die meist sehr unreinen Arten bewähren, welche man in England darstellt. Wenigstens ist es im Mansfeldischen gelungen, auch ohne den Zusatz von Blei bei allerdings reinen Erzen ohne schädliche Beimischungen ein Kupfer zu erzeugen, welches nach allen Richtungen wegen seiner ausgezeichneten Qualität befriedigt. In welcher Weise das Blei wirken mag, kann wohl verschieden beurtheilt werden. Muthmasslich giebt dasselbe dem Metalle nur eine grössere Dichtigkeit und verhindert das Kupfer, zu steigen oder Blasen zu machen, Zustände, welche das spätere Walzen wegen der sogenannten Schieferstellen natürlich erschweren oder den Erfolg ganz hindern. Bei Verwendung des Kupfers zu galvanischen Zwecken mag dagegen der Bleizusatz die Leitungsfähigkeit stören. Beim Giessen des Kupfers, um durch Vermischung mit anderen Metallen neue Legirungen zu schaffen, insbesondere Messing, ist es natürlich gleichgültig, ob das Kupfer Blasen hat, wenn es nur rein ist, wohl aber wirkt hier ein Zusatz von Blei schädlich; deshalb lässt man ihn auch in England weg. Uebrigens ist kaum anzunehmen, dass das Blei, welches auf den englischen Hütten beim Raffiniren zugesetzt wird, wirklich ganz im Kupfer bleibt. Man kann vielmehr beobachten, dass beim Ausgiessen des sogenannten „tough cake“, wie auch schon im Ofen selbst über dem Metallbade Bleidämpfe in grossen Mengen entweichen, und es lässt sich deshalb vermuthen, dass wahrscheinlich der grösste Theil des Bleies dampfförmig wieder fortgeht. Der Vf. führt als Beweis dafür, dass bei gutem reinem Kupfer ein Zusatz von Blei nicht erforderlich ist, ausser dem schon angeführten Mansfelder Kupfer auch das russische Paschkoffkupfer an, welches fast chemisch rein ist und keine Spur von Blei enthält, dabei aber doch das ductilste Kupfer ist, welches man überhaupt antrifft. (Polyt. Journ. **202**. 476.)

A. Ledebur, Ueber die Rolle der Kohle in der Formerei.

Claudet's *Verfahren* der *Silberextraction* aus *Kupferkiesen* nach Phillips. In England werden jährlich zur Schwefelsäurefabrication an 7 Mill. Centner Schwefelkiese aus Spanien und Portugal verwandt, von denen gegen 5 Mill. Centner einen gewinnungswürdigen Kupfergehalt besitzen und etwa bestehen aus 48,90 Schwefel, 43,55 Eisen und 3,10 p. c. Kupfer. Das behufs Benutzung der schwefligen Säure zur Schwefelsäurefabrication abgeröstete Erz enthält 3,66 Schwefel, 58,25 Eisen (83 p. c. Eisenoxyd) und 4,54 Kupfer, mit 432 Grains Silber per Tonne oder 27 Grm. per metrische Tonne; Gehalt an löslichem Kupfersulphat 4,12 p. c. = 1,65 p. c. Kupfer. Durch Röstung mit Kochsalz behufs Bildung von Kupferchlorid und Fällen des Kupfers durch Eisen wurde das abgeröstete Erz früher nur auf Kupfer benutzt und die Rückstände davon (Purpurerz) zum Füttern der Puddelöfen oder zu künstlichen Steinen verwandt. Claudet hat ein Verfahren in Anwendung gebracht, auch den geringen Silbergehalt zum grössten Theile zu gewinnen. (C.-Bl. 1871. 63.) Das mit Kochsalz geröstete Material von der Schwefelsäuregewinnung wird 8—9 Mal mit reinem oder mit durch Salzsäure ausgesäuertem Wasser extrahirt, und nur die 3 ersten Waschlaugen, welche etwa 95 p. c. des ganzen Silbergehaltes als Chlorsilber in Chlornatriumlauge gelöst enthalten, zur Silbergewinnung benutzt. Man lässt zunächst 2700 Gall. (12,360 Liter) dieser Lauge in hölzernen Klärbottichen sich absetzen und bestimmt den Silbergehalt per Gallon, indem eine genau abgemessene Menge der Flüssigkeit mit Salzsäure, Jodkalium und essigsaurem Bleioxyd versetzt, der erfolgte Niederschlag abfiltrirt, getrocknet, mit kohlensaurem Na-

tron, Borax und Lampenschwarz geschmolzen und der Bleikönig abgetrieben wird. Man erhält alsdann die Menge des in 1 Gallon Flüssigkeit enthaltenen Silbers. Die klare Lauge wird jetzt in einen anderen Bottich abgezogen und das Silber mit einer Jodkaliumlösung von bestimmtem Gehalte, welche etwa einem Zehntel des Volumens der Kupferlauge entspricht, aus einem graduirten Behälter dem gefundenen Gehalte entsprechend gefällt, wobei man fortwährend umrührt, dann eine kleine Menge Kalkwasser hinzufügt und 48 Stunden stehen lässt. Die auf Silber probirte geklärte Kupferlösung wird von dem Niederschlage abgezogen, der Bottich wieder mit Wasser gefüllt, dann nach etwa 14 Tagen der aus schwefelsaurem Bleioxyde, Jodsilber und Kupfersalzen bestehende Niederschlag in ein anderes Gefäss gespült, hierin durch Auswaschen mit salzsaurem Wasser von Kupfer befreit und dann mit metallischem Zink behandelt, wobei unter theilweiser Zersetzung des schwefelsauren Bleioxyds das Jodsilber sich vollständig zerlegt, lösliches Jodzink entsteht, welches auf seinen Jodgehalt geprüft und dann zur Fällung von Silber benutzt wird, und ein silberreicher, wohl goldhaltiger Rückstand bleibt. In 1000 Kil. eines solchen fanden sich z. B. 33 Kil. Silber und 45 Grm. Gold. Auf den Widnes Metal Works liessen sich 11,6 Grm. Silber und 0,097 Grm. aus jeder Tonne mit einem Gewinne von $19^3/_4$ Sgr. per Ton Erz ausbringen, was an und für sich nicht viel ist, aber von Bedeutung wird, wenn man berücksichtigt, dass einige englische Werke jährlich an 30000 Tons Erz verarbeiten. Man kann Erze mit nicht mehr als 0,027 p. c. Silber nach dem Claudet'schen Verfahren noch mit Vortheil entsilbern. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **30.** 413.)

v. Lamezan, Ueber die *Torf-Ausbeutung* nach dem vom Grafen Ed. v. Diesbach erfundenen Systeme. (Ztg. d. Ver. deutscher Ingenieure 1871. 291; Polyt. Journ. **202.** 403.)

Thonwaaren, Baumaterialien etc.

Frd. Schott, *Studien über den Portlandcäment.* Der Portlandcäment, wie er in dem Handel vorkommt und im Bauwesen verwendet wird, ist durch Schlämmen in einen unfühlbar feinen und in einen grobsandigen Theil scheidbar. Ersterer nimmt beim Schlämmen im Wasser eine Chocoladefarbe und zugleich eine weiche flockige Beschaffenheit an, wie ein frisch gefällter Niederschlag, letzterer ändert seine Farbe und sein Ansehen im Wasser nicht. Während der staubfeine Theil noch zusammenbackt, wenn er sich aus dem Schlämmwasser zu Boden setzt und einige Tage ruhig stehen bleibt, so schien dies bei letzterem nicht der Fall zu sein. Ersterer löst sich ohne Rückstand in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure; letzterer entfärbt sich und hinterlässt einen beträchtlichen Rückstand in Form von weissen Körnern. Trotz dieses verschiedenen Verhaltens hat die Analyse erwiesen, dass kein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Theilen besteht; der grobe Theil enthält nur etwas mehr Thonerde und etwas Weniges mehr Unaufschliessbares; der feinere Theil, durchdringlicher und den Atmosphärilien mehr Oberfläche bietend, ist reicher an Kohlensäure und Wasser. Mit verdünnter Salzsäure angerührt, zieht der Portlandcäment rasch an; eine Probe auf diese Weise behandelt und 9 Tage in Wasser gehängt, erschien nach dieser Zeit glatt, derb und steinhart. Mit stärkerer Salzsäure erstarrt der Portlandcäment im Umrühren, so dass er sich nicht mehr ausgiessen lässt. Aehnlich verhält er sich mit Weinsäurelösung; macht man ihn aber zuerst mit Wasser an und benetzt den Teig sofort mit Weinsäurelösung, so erhärtet er unter dem Nutzen zu einer steinfesten Masse, die kaum noch mit dem Messer zu ritzen ist, nachdem sie 6 Wochen im Wasser gelegen hat. Mit gesättigter Lösung von phosphorsaurem Natron erhärtet der Cäment wie gewöhnlich; mit kalt gesättigter Lösung von krystallisirter Soda erhärtet der Brei so rasch, dass man ihn kaum noch ausgiessen kann; ebenso wirkt kohlensaures Kali. Eine Lösung von Wasserglas hat eine ausserordentlich härtende und dichtende Wirkung auf den Cäment. Mit kalt gesättigter Salmiaklösung gemischt zieht der Cäment gut an, und erhärtet an der Luft in einigen Tagen beträchtlich. Eine sehr kräftige und fördernde Einwirkung auf die Erhärtung des Cäments hat kohlensaures Ammoniak. Lösungen dieses Salzes beschleunigen das Abbinden und machen die Proben um so härter, je concentrirter sie sind. Bei concentrirten Lösungen erwärmt sich die Probe im Verhältniss ihrer Stärke. Namentlich durch längeres Einlegen der abgebundenen Proben in die Lösung von kohlensaurem Ammoniak erfolgt bedeutende Härte, so dass die Proben beim Ritzen schreien. Sie sehen dabei schön licht und glatt aus, überziehen sich mit schleimigen Ausscheidungen, wie die in blossem Wasser erhärtenden Proben zu thun pflegen; ebenso bleibt die Lösung während des Erhärtens klar und frei von Auscheidungen, nimmt aber starken Geruch von Aetzammoniak an. Die Beantwortung der Frage, ob einmal erhärteter Cäment durch Brennen wieder belebt werden könne, so dass er auf's Neue erhärtet, ist seit den Zeiten v. N. v. Fuchs öfter, aber mit den widersprechendsten Ergebnissen versucht worden, bis Michaelis endlich feststellte, dass der Erfolg gänzlich von der Temperatur abhänge, bei welcher der erhärtete Portlandcäment zum zweiten Male gebrannt werde. Folgende Erfahrung ist für diese Sache sehr belehrend. Ein aus Portlandcäment gegossener und nach dem Abbinden unter Wasser vollständig erhärteter Kuchen von etwa 3 Zoll Breite und der doppelten Länge wurde in 6 gleiche Stücke ge-

brochen, worauf man die Stücke in eine Muffel einsetzte und langsam zu feuern begann. Nachdem die Muffel in's sichtbare Glühen gekommen, zog man die erste, mit steigender Hitze in regelmässigen Zeitabschnitten die folgenden Proben, und die letzte bei vollständiger Rothgluth der Muffel. Die ersten Proben zerrieben und mit Wasser angemacht, zogen gar nicht an; die mittleren, der regelmässigen Rothgluth entsprechenden, eben so rasch und eben so gut wie frischer Cäment; die letzten Proben erhärteten viel langsamer als die mittleren, erreichten aber schliesslich dieselbe Festigkeit. (Polyt. Journ. **202**. 434.)

Färberei, Photographie.

Armand Müller, *Zinnoxyd* als *Beize* für *Anilinfarben.* Nach dem Vorschlage des Vf. wird das Zinnoxyd in eigenthümlicher Weise auf der Faser niedergeschlagen. Das Verfahren soll für Fuchsin, Violett und Jodgrün sehr gute Resultate geben. Man kocht zuerst die Baumwolle in Wasser ab, dem etwas Soda beigegeben wurde, und stellt sie so lange auf ein lauwarmes Bad aus übermangansaurem Kali, bis die Faser eine tiefkaffeebraune Farbe angenommen hat. Man ringt aus, wäscht im Flusse und hantirt so lange in einer klaren, lauwarmen Auflösung von Zinnsalz (Zinnchlorür), bis die Baumwolle schön weiss gebleicht ist, was ziemlich rasch erfolgt. Durch diesen Process wird unlösliches Zinnoxyd in der Faser befestigt. Denselben Zweck erreicht man, wenn man an Stelle des übermangansauren Kalis eine reine Auflösung von Eisenvitriol anwendet und dann die Waare durch Kalkwasser zieht, oder wenn man eine klare Auflösung von Eisenvitriol und chlorsaurem Kali kalt zusammengiesst und die Baumwolle in dieser Mischung chamois färbt, indem man das Bad langsam zum Sieden erhitzt. Nach beiden Methoden schlägt sich in der Faser Eisenoxydhydrat nieder, das in der Auflösung von Zinnchlorür sich als Eisenchlorür löst, während das Zinnoxyd zurückbleibt. Dabei wird indessen die Baumwolle nicht gebleicht, wie dies bei Anwendung von übermangansaurem Kali geschieht. Das Garn wird gut abgerungen, ausgewaschen, durch reine kochende verdünnte Lösung von Natronwasserglas passirt, wieder abgerungen und, ohne zu waschen, sogleich geseift. Nach diesen Operationen ist die Beizung vollendet und man kann ausfärben. Wendet man die Farbstofflösungen kalt an, jedoch etwas concentrirt, so gehen die Farben mit viel Feuer und Echtheit auf. Die angegebenen, zur Befestigung des Eisens und Zinnes dienenden Methoden sind in ihrer Anwendung fast ebenso einfach wie die directen, lassen ferner die Lösungen weit mehr ausnutzen und geben reinere und gelungenere Färbungen. Auf diese Weise lassen sich eine unbegrenzte Zahl Niederschläge in der Faser befestigen, die sowohl in der Färberei als in der Appretur wichtig sein können. Man erhöht z. B. bei Anwendung von Eisenvitriol und nachfolgenden Zinnchlorürbad das Gewicht der Baumwolle um 25 p. c.; dieses Gewicht afficirt die Faser nicht im Geringsten und lässt sich für die hellsten Farben sowohl als für Weiss mit Vortheil anwenden. Dr. Reimann bemerkt hierzu, dass die Beizung der Baumwolle für Anilinfarben mit Zinnoxyd früher ausgeführt wurde, wenn auch die Befestigung desselben in der Faser nicht in der oben erwähnten Weise geschah. Man liess indessen diese Beizmethode allmälig fallen, weil man in der Anwendung des Schmack eine einfachere und billigere Methode zur Befestigung fand. Es ist ausserdem wohl nicht zu leugnen, dass die oben angeführten Beizungen durch die verschiedenen zum Theil alkalischen, zum Theil stark sauren Lösungen die Faser leicht hart und mürbe machen. (Reimann's Färberztg. durch deutsche Industrieztg. 1871. 505.)

Amand Müller giebt eine *neue Methode zur Werthbestimmung der Anilinfarben an.* Die Basis derselben ist: Fixirung des zu untersuchenden Farbstoffes auf einer durchsichtigen Glasplatte mittels Collodium als dünnes lasirendes Häutchen, behufs Vergleichung desselben mit einem ebenso behandelten Normalpigment derselben oder einer ähnlichen Nüance. Das Normal-Collodium wird bereitet durch Lösen von 12 Grm. bester Schiessbaumwolle in 600 C.-C. Aether und Zufügen von 350 C.-C. Weingeist vom spec. Gewicht 0,8156 (96 p. c. Tr). Man bewahrt die Solution in einem nach Art der Gay-Lussac'schen Bürette construirten Glasgefässe im Dunkeln sorgsam auf, um jede Zersetzung oder Verdampfung von Aether und Alkohol, wodurch der Titer der Lösung zerstört würde, während und nach dem Gebrauche zu verhindern. Zur Intensitätsbestimmung aller spirituslöslichen Farbstoffe, z. B. eines gelblichen, krystallisirten Fuchsins, eines Teiges oder einer Lösung derselben Nüance, verfährt man wie folgt: Man nimmt aus einer früheren Sendung krystallisirten Pigmentes, von der die Erfahrung gelehrt hat, dass sie in jeder Hinsicht den Zwecken der Färberei diente, eine kleine Probe heraus und wiegt genau 0,2 Grm. von derselben ab und bringt sie in ein circa 120 C.-C. haltendes, und mit einem gut eingeschliffenen Glasstöpsel verschliessbares Gefäss. Hierauf lässt man etwas rasch aus einer Gay-Lussac'schen Bürette genau 100 C.-C. Normalcollodium in dasselbe einfliessen, und schüttelt, indem man das Fläschen mit dem Stöpsel deckt, einige Male tüchtig um. Die Lösung darf nicht durch Wärme unterstützt werden. Sie wird nun, sobald sie beendet ist, was man mit einem Glasspatel, den man nach Verlauf von einer halben Stunde (um Verlust zu vermeiden) am inneren Boden des Gefässes reibt und dann herauszieht, leicht erkennt, rasch auf den oberen

Rand einer überall gut gereinigten und klaren Glasplatte gegossen. Damit die Schichten sich bei allen Versuchen genau gleich dick anlegen, lässt man die Tafel zweckmässig auf der Seite eines hölzernen Prismas ruhen, dessen Basis, um einen constanten Neigungswinkel (60°) gegen die Tischplatte zu erzielen, ein gleichseitiges Dreieck bildet, und. auf den Arbeitstisch aufgeschraubt, dachartig anzusehen ist. Zum Abfluss der im Ueberfluss aufgegossenen Mischung gräbt man längs den beiden Seiten der Prismas Rinnen in den Tisch ein, welche, an einzelnen Stellen durchbohrt, die Flüssigkeit in zweckmässig darunter befestigte Gefässe leiten. Nachdem die Haut vollkommen angetrocknet ist, wird ein regelmässiger Theil derselben auf der Glasplatte reservirt, indem man das Uebrige mit einem feuchten Tuche leicht verwischt. Die Normalfläche für gelbliches Fuchsin ist mit diesen Operationen zur Vergleichung mit anderen Schichten fertig. Auf ganz dieselbe Weise werden eventuell Normaltafeln aus krystallisirtem Violett (Jod- u. Spritviolett), Blau, Grün (nur in höchst concentrirtem Zustande), Phosphin, Vesuvin, Nigros in den verschiedenen Anilinbrauns aus „La Phénicienne" (Rothenin), Corallin, Saphranin, Rouge coquelicot, African Red, und aus allen anderen Anilin- und Phenylfarben, die in Weingeist löslich sind, dargestellt. Pikrinsäure und Dinitronaphtylsäure (Martiusgelb) können mit der Collodiummethode nicht bestimmt werden; denn sie krystallisiren leider während des Trocknens der Schicht aus. Eine solche Platte sieht unter dem Mikroskope durch Bildung der zierlichsten Krystallgruppen, deren Fond dann in den Newton'schen Farben glänzt, wunderschön aus, und lässt dem staunenden Auge im Entstehungsmomente dieser Gebilde am besten einen wenn auch nur kurzen und schwachen Einblick thun in die geheimnissvollen Werkstätten der Naturkräfte. Um nun ein Pigment zu untersuchen, wägt man von demselben genau so viel ab, als oben beim Fuchsin angegeben, nämlich 0,2 Grm., bringt diese Menge in ein ebenfalls 120 C.-C. haltendes, gut verschliessbares Glasgefäss und lässt 50 C. C. Normalcollodium einfliessen. Bis die völlige Lösung erreicht ist, wird einige Male tüchtig umgeschüttelt. Es ist nun klar, dass, wenn der Farbstoff denselben Gehalt hat wie der normale, es noch 50 C.-C. Normalcollodium bedarf, um eine ebenso helle Platte wie die des letzteren zu geben, im anderen Falle wird die Zahl der C.-C., welche bis zur Erreichung der Normalintensität noch auslaufen müssen, plus 50 C.-C. (d. h. der Lösungsmenge) direct proportional sein der Intensität resp. dem Werthe des Farbstoffes gegenüber demjenigen der Normalplatte, und ihn procentisch angeben, ähnlich wie dies bei den verschiedensten alkalimetrischen und acidimetrischen Proben ebenfalls geschieht. Man nimmt nach vollständiger Lösung des Farbstoffes (von oben) aus dem Fläschen, das man ganz nahe an die Normalplatte, die auf das Prisma gelegt wurde, bringt, möglichst rasch einen Tropfen Flüssigkeit heraus, und lässt ihn auf die Tafel, nahe der Normalfläche, jedoch auf unbedeckten Grund fallen. Das Gefäss mit der Lösung schliesst man inzwischen zu, und vergleicht dann die Schichten mit einander nach dem vollständigen Trocknen, was in 1 bis 2 Minuten erfolgt ist. Ist die Normalfläche noch heller, so werden vorsichtig, aber schnell einige weitere C.-C. hinzugebracht und auf's Neue getupft. Sobald die Nüance der beiden Schichten genau dieselbe ist, notirt man die Zahl der verbrauchten C.-C. Normalcollodium und hat dann, nach Zuzählung der Lösungsmenge, die man übrigens aus derselben Bürette fliessen lassen und so direct ablesen kann, die Bestimmung vollendet. Der Vf. geht im Anschlusse an diese Mittheilung noch auf die Anwendung der Collodiummethode zur Nüancebestimmung eines Farbstoffes ohne Rücksicht auf dessen Gehalt ein. (Aus Reimann's Färberzeitung 1871. 38. durch Polyt. Journ **202.** 458.)

H. Vogel, Ueber *den Lichtpausprocess*. Der Vf. macht darauf aufmerksam, dass das von Meissner (C.-Bl. 1871. 488) empfohlene Verfahren zum Copiren von Zeichnungen auf photographischem Wege im Wesentlichen mit dem von ihm selbst schon früher angegebenen Verfahren (C.-Bl. 1871. 221) übereinstimmt und dass dies letztere dem Meissner'schen gegenüber eine erhebliche Vereinfachung enthält, indem es dem Techniker die von Meissner beschriebene mühsame und unsaubere Selbstpräparation des lichtempfindlichen Papieres gänzlich erspart und die unvermeidlichen Verluste, welche durch das rasche Verderben des letzteren leicht eintreten, gänzlich ausschliesst. Das von dem Vf. in Vorschlag gebrachte haltbare lichtempfindliche Papier wird seit März 1871 von R. Talbot in Berlin (Wilhelmstr. 101) im Grossen fabricirt; es hält sich, im Dunkeln aufbewahrt, mindestens 3 Monate und ist sogar billiger als das nach Meissner selbst präparirte gesilberte Papier. M. giebt nämlich den Preis eines Buches des letzteren auf 7 Thlr. an; das Talbot'sche Papier, welches unter dem Namen Lichtpauspapier in den Handel kommt, kostet hingegen bei gleicher Grösse per Buch nur 5 Thlr. Dasselbe wird bereits von dem Ingenieurcorps des Generalstabes, im kgl. Handelsministerium, auf der kgl. Werft in Danzig, auf der kgl. Gewerbe-Academie, in verschiedenen Maschinenbauanstalten und Baubureaus Berlins u. s. w. practisch mit bestem Erfolge angewendet. (Polyt. Journ. **202.** 456.)

C. Graebe u. C. Liebermann geben zu verschiedenen früheren Mittheilungen über Anthracenderivate (C.-Bl. 1870. 50. 293. 458. 472. 485; 1871. 485) zusammenfassende Ergänzungen.

Anthracencarbonsäure, $C_{14}H_9,CO_2H$. Anthracen und Chlorkohlenoxyd wirken erst bei 180—200° aufeinander ein. Salzsäure wird frei und nachdem diese entwichen sowie das noch unveränderte Chlorkohlenoxyd im Wasserbade abdestillirt worden, besteht der Röhreninhalt aus gelben Krystallen und einer braunen harzigen Masse. Beim Digeriren mit verdünnter Sodalösung bleibt letztere ungelöst, während sich aus dem Filtrat auf Säurezusatz gelbe Flocken ausscheiden, welche aus Alkohol umkrystallisirt in Form hübscher Nadeln erhalten werden und die Zusammensetzung der Anthracenmonocarbonsäure besitzen. Dieselbe löst sich leicht in Aether, Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Wasser; in heissem reichlicher als in kaltem, schmilzt bei 206°, zersetzt sich aber dabei langsam in Anthracen und Kohlensäure. In derselben Weise zerlegt sie sich beim Erhitzen mit Natronkalk. Die Lösung in Eisessig, mit Chromsäure erwärmt, giebt Kohlensäure und beim Erkalten scheiden sich lange gelbe Nadeln von Anthrachinon aus. Die Oxydation erfolgt nach

$$C_{14}H_9,CO_2H + 3O = C_{14}H_8(O_2)'' + CO_2 + H_2O.$$

Basen und Carbonaten gegenüber verhält sich die Anthracencarbonsäure wie eine starke organische Säure. *Silbersalz*, $C_{14}H_9,CO_2Ag$. Krystallinisches gelbes Pulver, welches unter dem Mikroskop säulenförmig erscheint. *Bariumsalz*, $(C_{14}H_9CO_2)_2Ba$. Undeutlich ausgebildete gelbliche Krystalle, die bei 160—170° nichts an Gewicht verloren. — Ueber das Verhalten des Anthrachinons gegen Kali- und Zinkstaub ist bereits C.-Bl. 1871. 485 berichtet. Das Verhalten desselben gegen *Phosphorchlorid* bestätigt von Neuem, dass es in der That der Gruppe der Chinone angehört. Die Reaction ist der bei dem Trichlorchinon und dem Dichlornaphtochinon beobachteten vollkommen analog. Es bildet sich entsprechend folgenden beiden Gleichungen Trichloranthracen, indem die beiden Sauerstoffatome des Anthrachinons gegen zwei Chloratome ausgetauscht werden und gleichzeitig das bei dieser Reaction frei werdende Chlor weiter substituirend einwirkt:

$$C_{14}H_8(O_2)'' + 2PCl_5 = C_{14}H_8Cl_2 + Cl_2 + 2POCl_3.$$
$$C_{14}H_8Cl_2 + Cl_2 = C_{14}H_7Cl_3 + ClH.$$

Diese Reaction tritt aber hier nicht so glatt auf wie bei den Chinonen des Benzols und Naphtalins, indem ein Theil des Phosphorchlorids Chlor abgiebt, welches substituirend wirkt. Dem Trichloranthracen sind deshalb, wie die Analysen zeigen, höher gechlorte Producte beigemengt. Man verfuhr hierbei folgendermaassen: Anthrachinon wurde mit zwei Molecülen Phosphorchlorid und einer Beimengung von Phosphoroxychlorid mehrere Stunden in einer zugeschmolzenen Röhre auf 190—200° erwärmt. Die Röhre zeigte beim Oeffnen starken Druck und es entwickelte sich Salzsäure in reichlicher Menge. Der Inhalt derselben wurde mit Wasser behandelt und das Unlösliche aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurden gelbe Nadeln erhalten, die sich unzersetzt sublimiren liessen und durch wässrige oder alkoholische Kalilauge sich nicht veränderten. Dieselben lösen sich schwer in Alkohol und Aether, aber leicht in Benzol. Die Analyse zeigte, dass dem Trichloranthracen noch eine chlorreichere Verbindung beigemengt war.

Anthrachinonsulphosäuren. Wie die Vff. in Gemeinschaft mit Caro (C.-Bl. 1870. 293) fanden, wird Anthrachinon beim Erwärmen mit Schwefelsäure über 200° in Sulphosäuren verwandelt. Bei der analytischen Untersuchung hat sich gezeigt, dass sich hierbei je nach den Umständen Monosulphosäure oder Disulphosäure bildet. Die Bedingungen, unter denen sich die erstere oder die letztere bildet, genau festzustellen ist sehr schwierig. Die Vff. erhielten überwiegend die erste bei Anwendung von 2—3 Thln. Schwefelsäure und Erhitzen auf 250—260°. Zur Gewinnung der zweiten wurden 4—5 Thle. Schwefelsäure angewendet, und nachdem aus einer Probe sich auf Wasserzusatz kein Anthrachinon mehr ausschied, die Masse noch einige Zeit auf 270—280° erwärmt.

Anthrachinonmonosulphosäure, $C_{14}H_7(O_2)SO_3H$. Die freie Säure erhält man

aus dem Barium- oder Bleisalz durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung. Bei hinreichender Concentration scheidet sie sich in Form gelber Blättchen aus. Sie ist in heissem Wasser zerfliesslich, löst sich aber weniger, doch sehr leicht in kaltem Wasser. In Alkohol ist sie leicht löslich, aber nicht in Aether. Aus der ganz concentrirten wässrigen Lösung lässt sie sich durch Zusatz von etwas Schwefelsäure oder Salzsäure ausfällen. Ihre Salze sind in Wasser ziemlich schwer löslich. *Bariumsalz*, $[C_{14}H_7(O_2)SO_3]_2Ba + H_2O$, undeutlich ausgebildete gelbe Krystalle, unter dem Mikroskope als Tafeln erscheinend, in kaltem Wasser sehr wenig, reichlicher, aber immerhin wenig, in kochendem löslich; durch einen Zusatz von Salzsäure wird die Löslichkeit noch verringert. — *Calciumsalz*, $[C_{14}H_7(O_2)SO_3]Ca$, in Wasser viel löslicher als jenes, in heissem nicht sehr viel reichlicher als in kaltem; undeutlich ausgebildete gelbe Krystalle. — *Natriumsalz*, $C_{14}H_7(O_2)SO_3Na$, schlecht ausgebildete gelbe Krystalle, in Wasser mit gelbrother Farbe löslich; in heissem Wasser ist es sehr reichlich, in kaltem ziemlich schwer löslich. Erhitzt man das Kalium- oder Natriumsalz mit Aetzkali oder Aetznatron und etwas Wasser, so geht die Anfangs rothe Farbe nach und nach in eine violette über. Es bildet sich hierbei zuerst die dieser Sulphosäure entsprechende Hydroxylverbindung, das Monooxyanthrachinon, und dieses liefert erst durch die oxydirende Einwirkung von Kalihydrat das Dioxyanthrachinon (Alizarin). Scharf lassen sich aber beide Reactionen nicht auseinander halten.

$$C_{14}H_7(O_2)SO_4K + 2KOH = \underset{\text{Oxyanthrachinon-Kali.}}{C_{14}H_7(O_2)OK} + K_2SO_3 + H_2O.$$

$$C_{14}H_7(O_2)OK + KOH = \underset{\text{Alizarin-Kali.}}{C_{14}H_6(O_2)(OK)_2} + H_2.$$

Freier Wasserstoff scheint hierbei, soweit die Vff. es beobachten konnten, nicht aufzutreten. Vermuthlich wirkt derselbe reducirend auf Alizarin und das so entstehende Hydroalizarin wird dann durch den Sauerstoff der Luft entweder in der Schmelze selbst oder beim Lösen zu Alizarin oxydirt.

Anthrachinondisulphosäure, $C_{14}H_6(O_2)(SO_3H)_2$, gelbe Krystalle, in Wasser löslicher als die vorige, in Schwefelsäure wenig löslich. Die Salze sind in festem Zustande hellgelb, die wässrigen Lösungen gelbroth. *Bariumsalz*, $C_{14}H_6(O_2)(SO_3)_2Ba$, undeutlich ausgebildete gelbe Krystalle, wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser löslich. *Bleisalz*, $C_{14}H_6(O_2)SO_3)_2Pb$, schlecht ausgebildete gelbe Krystalle,, wenig in kaltem, reichlicher in heissem Wasser löslich. Beim Erhitzen mit Kalihydrat oder Natronhydrat giebt die Disulphosäure Alizarin; aber auch hier lässt sich ein Zwischenglied beobachten. Zuerst wird der eine Schwefelsäurerest gegen Hydroxyl ausgetauscht und es entsteht das Kaliumsalz einer Oxyanthrachinonsulphosäure.

$$C_{14}H_6(O_2)(SO_3K)_2 + 2KOH = C_{14}H_6(O_2)\begin{cases}OK\\SO_3K\end{cases} + K_2SO_3 + H_2O.$$

Bei etwas höherer Temperatur tritt dann auch der zweite Schwefelsäurerest aus und die Schmelze enthält Alizarin-Kali

$$C_{14}H_6(O_2)\begin{cases}OK\\SO_3K\end{cases} + 2KOH = C_{14}H_6(O_2)(OK)_2 + K_2SO_3 + H_2O.$$

Anthrachinondisulphosäure lässt sich, wie die Vff. bereits C.-Bl. 1870. 486 mitgetheilt haben, aus Dibrom- und Dichloranthracen durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure erhalten. Inzwischen hat Perkin ausführlichere Untersuchungen über diesen Gegenstand angestellt (C.-Bl. 1870. 550; 1871. 245). Die Vff. beschränken sich daher auf die Bemerkung, dass die von ihnen früher (a. a. O.) gegebenen Formeln am richtigsten in je zwei zu zerlegen sind.

Oxyanthrachinonsulphosäure, $C_{14}H_6(O_2)''(OH)(SO_3H)$. Die Bildung des Kalisalzes dieser Säure wurde schon bei der Anthrachinondisulphosäure angeführt. Um sie darzustellen wurde in folgender Weise verfahren. Das Erhitzen der Anthrachinondisulphosäure mit Kalihydrat wurde so weit geführt, dass die blaue Farbe anfing in die violette überzugehen und schon etwas Alizarin entstanden war, dann wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt und das Filtrat mit Chlorbarium versetzt. War die Lösung nicht zu verdünnt und war sie stark salzsauer, so schied sich direct ein gelbes Barytsalz aus; trat dieser gelbe Niederschlag nicht

auf, so wurde die Lösung durch Eindampfen concentrirt. Das so gewonnene Salz wurde wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. Man erhält es aber auf diese Weise nur dann rein, wenn die Schmelze keine erheblichen Mengen von Anthrachinondisulphosäure mehr enthält, da sie sich von dieser schwer trennen lässt. Aus dem Barytsalz wurde die Oxyanthrachinonsulphosäure durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und durch Eindampfen der Lösung in gelben Krystallen erhalten, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösen. Sie bildet zwei Reihen von Salzen. Löst man sie in Kalihydrat, so wird sowohl das Wasserstoffatom des Schwefelsäurerestes, wie dasjenige des Hydroxyls durch Kalium ersetzt und es entsteht die mit blauer Farbe in Wasser lösliche Verbindung $C_{14}H_6(O_2)\left\{\begin{matrix}OK \\ SO_3K\end{matrix}\right.$; fügt man Salzsäure hinzu, so wird die Lösung gelbroth, indem sich das saure Salz, $C_{14}H(O_2)\left\{\begin{matrix}OH \\ SO_3K\end{matrix}\right.$ bildet. Bei Gegenwart von sehr viel Salzsäure nimmt die Flüssigkeit eine gelbe Farbe an. Versetzt man die Lösung der freien Säure oder des mit Salzsäure übersättigten Kalisalzes mit Chlorbarium, so erhält man das saure Bariumsalz, $[C_{14}\dot{H}_6(O_2)(OH)SO_3]_2Ba$. Dasselbe löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser, weniger in kaltem und in noch geringerer Menge in verdünnter Salzsäure. Die Lösung in reinem Wasser ist gelbroth, färbt sich aber auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gelb. Fügt man zu der wässrigen Lösung dieses Salzes Barytwasser, so wird eine in Wasser unlösliche blaue Verbindung gefällt, deren Analyse zur Formel $C_{14}H_6(O_2)\left.\begin{matrix}O \\ SO_3\end{matrix}\right\}Ba$ führt. Durch Salzsäure wird derselben wieder die Hälfte des Bariums entzogen und es bildet sich das vorher beschriebene Salz. In Bezug auf das Verhalten der Oxyanthrachinonsulphosäure wurde schon oben angeführt, dass sie durch Schmelzen mit Kalihydrat in Alizarin verwandelt wird.

Oxyanthrachinon, $C_{14}H_7(O_2)''OH$, ist zuerst von Glaser und Caro als Nebenproduct bei der Alizarinfabrication beobachtet worden. Es bildet sich sowohl aus Anthrachinonmonosulphosäure als auch aus Monobromanthrachinon. In beiden Fällen ist es immer mit Alizarin gemengt. Um es davon zu befreien, kocht man das Gemenge mit kohlensaurem Bayt, Blei oder Kali, wobei sich die in Wasser unlöslichen Lacke des Alizarins und die löslichen Salze des Oxyanthrachinons bilden. Aus dem Filtrat scheidet sich auf Säurezusatz ein gelber voluminöser Niederschlag aus, den man nochmals dieser Behandlung unterwirft und die gefällte Substanz durch Sublimation oder Krystallisation aus Alkohol reinigt. Durch Sublimation erhält man das Oxyanthrachinon in schönen citrongelben Blättchen, aus Alkohol und Aether in feinen gelben Nadeln. Es löst sich kaum in kaltem, wenig in heissem Wasser aber ziemlich leicht in Alkohol und Aether. Gegen Basen und Carbonate verhält es sich wie das Alizarin, besitzt aber, wie aus der Analyse des Barytsalzes hervorgeht, nur ein durch Metalle vertretbares Wasserstoffatom.

Alizarinsulphosäure gegen Kalihydrat. Die Säure wurde aus Alizarin durch rauchende Schwefelsäure dargestellt. Sie liefert beim Schmelzen mit Kali eine violette Masse, welche in Wasser gelöst einen Niederschlag giebt, der nichts Anderes als Alizarin ist. Die Hoffnung, auf diese Weise Purpurin synthetisch darzustellen, hat sich demnach nicht erfüllt. (Ann. Chem. Pharm. **160**. 121.)

Kleine Mittheilungen.

Säuren, welche durch Vertretung des Wasserstoffes in den Amiden der Toluolsulphosäuren durch saure Radicale entstehen, von Anna Wolkow. 1. *Benzoyl-Paratoluolsulphosäureamid*, $N[C_7H_7(SO_2)p](C_7H_5O)H$, entsteht nach Einwirkung von 28 Grm. Chlorbenzoyl auf 33 Grm. Paratoluolsulphosäureamid im Oelbade auf 150—160°. Die Reaction verläuft ganz rein nach $N[C_7H_7(SO_2)p]H_2 + C_7H_5OCl = N[C_7H_7(SO_2)p](C_7H_5O)H + HCl$. Die entstandene braune syrupähnliche Masse wird mit Aether behandelt und mehrmals aus siedendem Alkohol umkrystallisirt und bildet dann vierseitige, durchsichtige, flache Prismen oder Nadeln, die bei 147

bis 150° schmelzen, leicht löslich in siedendem, schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in Aether und ebenso in kochendem Wasser sind. Die Lösungen dieser Verbindungen röthen blaues Lackmuspapier, treiben Kohlensäure aus den alkalischen Carbonaten und zersetzen kohlensauren Baryt und Kalk; die ammoniakalische Lösung wird durch Chlorbarium und salpetersaures Silber unter Bildung von weissen Niederschlägen des Baryt- und Silbersalzes gefällt. Es wurden dargestellt das Kalium-, Barium-, Calcium- und Silbersalz. 2. *Benzoyl-Metatoluolsulphosäureamid*, $N[C_7H_7(SO_2)m](C_7H_5O)H$, entsteht nach demselben Verfahren und unter denselben Bedingungen wie die vorige Verbindung; bildet, aus Aether umkrystallisirt, durchsichtige Täfelchen und flache Prismen, ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; Schmelzpunkt 110—112°, röthet Lackmus und zersetzt kohlensaure Alkalien. Dargestellt wurden Kalium-, Barium-, Calcium- und Silbersalz. 3. *Succinyl-Paratoluolsulphosäureamid*, $N[C_7H_7(SO_2)p](C_4H_4O_2)''$. Bei der Einwirkung von Chlorsuccinyl auf das Paramid entstehen zwei Amide: $N[C_7H_7(SO_2)pH_2 + C_4H_4O_2Cl_2 = N[C_7H_7(SO_2)p](C_4H_4O_2) + 2\,HCl$; u. $2\,N[C_7H_7(SO_2)p]H_2 + C_4H_4O_2Cl_2 = 2\,N[C_7H_7(SO_2)p]_2(C_4H_4O_2)H_2 + 2\,HCl$. Das erste Amid ist ein Anhydrid, es vereinigt sich mit Ammoniak und giebt eine einb. Säure, $N_2[C_7H_7(SO_2)p](C_4H_4O_2)H_3$, deren Salze die Zusammensetzung $N_2[C_7H_7(SO_2)p](C_4H_4O_2)H_2(M)$ besitzen. Mit Wasser verbindet es sich zu einer zweibasischen Säure von der Formel

$$N[C_7H_7(SO_2)p]C_4H_4O_2)H_2O,$$

deren Salze $N[C_7H_7(SO_2)p](C_4H_4O)M_2O$ zusammengesetzt sind. Das zweite Amid ist eine zweibas. Säure von der Formel $N_2[C_7H_7(SO_2)p]_2(C_4H_4O_2)H_2$, deren Salze $N_2[C_7H_7(SO_2)p]_2(C_4H_4O_2)H_2$ sind. (Ztschr. für Chem. [2] 6. 577.)

Technische Notizen.

Vorkommen, Ursprung und Gewinnung des Natronsalpeters in der Provinz Tarapaca (Peru): nach Thiercelin v. J. König. Von den 7 Zonen, welchen man, wenn man Peru beim 20. Grad südl. Breite vom Meere zu den Cordilleren gegen Osten durchreist, begegnet, kommen hier die dritte, die Pampa von Tamarugal und die fünfte, Serrania alta oder der inneren Kette (Hoch-Peru oder Bolivia) in Betracht. Die Pampa, diese baumlose in der Mitte etwas eingesunkene Ebene, hat einen nur spärlichen Pflanzenwuchs und die einzige Cultur, welche dort unter grossen Schwierigkeiten auf dem Kochsalz, Borax und Natronsalpeter führenden Boden stattfindet, ist die einer Varietät der Luzerne, welche zum Theil zur Nahrung der Lastthiere genügt, die zum Transport dieser Salze und der metallischen Mineralien benutzt werden. Im Süden der Pampa befinden sich Boraxlager, deren Stücke im Mittel 100—200 Grm. schwer sind; Natronsalpeter findet sich zwar an der Grenze von Pampa und Serrania, aber zu weit vom Meere entfernt, als dass seine Gewinnung so gute Rechnung gäbe, als in Serrania. Am Westabhange der Cordilleren trifft man das Kochsalz nur in geringen, in Hoch-Peru dagegen, wo häufige Regen dasselbe in grossen Seen zusammenspülten, in grösseren Mengen an. Die Salpetergruben bestehen aus verschiedenen Schichten. Die Oberfläche des Bodens ist aus Silicaten, Sandstein und Kalkstückchen zusammengesetzt. In einer Tiefe von 20—40 Ctm. erscheinen gewöhnlich regelmässige Prismen, in welchen eine Menge sehr kleiner mikroskopischer Krystalle glänzen; die hierauf folgende felsenharte, 50—60 Ctm. starke Schicht besteht vorwiegend aus Kochsalz, wenig Chlorkalium und Natronsalpeter, gemengt mit Erde und Stücken von Silicat und Carbonat. Unter dieser Kruste befindet sich reiner, mehr oder weniger gut krystallisirter Natronsalpeter in 50 Ctm. bis 1 Meter Höhe auf 1—2 Meter im Durchmesser. Guano kommt dort selten oder in geringer Menge vor; er befindet sich immer unter der Salzkruste, ist nicht wie derjenige von den Chinchas-Inseln pulverig, sondern zusammenhängend und braun, enthält Knochenreste von Vögeln und Insecten und riecht ammoniakalisch.

Was die Entstehung des Salpeters anlangt, so wird dieselbe durch die zu seiner Bildung nothwendigen Agentien Chlornatrium und Kalkstücke erklärlich. Nach Thiercelin soll der Guano den Stickstoff liefern, König ist aber, da der Guano unter der Salzkruste liegt, geneigt den Stickstoff von sonstigen stickstoffhaltigen, organischen Substanzen abzuleiten, aus deren Zersetzung Ammoniak gebildet, welches dann unter der Einwirkung von Luft und organischen Basen zu Salpetersäure wird. Ausser den drei genannten Agentien findet man aber auch alle Bedingungen erfüllt, welche die Salpeterbildung in der dortigen Gegend begünstigen, wie Reinheit und Trockenheit der Atmosphäre, die Abwesenheit des Regens, welcher den gebildeten Salpeter wegspülen würde, und das regelmässige Auftreten des Nachtnebels. Indem letzterer das Kochsalz verschont, löst er den Salpeter, bewirkt seine Filtration durch die Kruste und seine Krystallisation unter derselben. Der Natronsalpeter ist in der Provinz Tarapaca schon seit langer Zeit bekannt, kam aber erst in den Jahren 1810—1830 nach Europa. Die erste Ladung wurde in England ins Meer geworfen, weil der Salpeter einen zu hohen Eingangszoll zahlen sollte. Spätere Ladungen wurden vortheilhaft verkauft. Anfangs geschah die Ausführung südlich nach Chili, wonach der Natronsalpeter fälschlicher Weise Chilisalpeter genannt wird. Gegenwärtig bildet die Salpeterfabrication den grössten Industriezweig der obengenannten Provinz. Das Aufsuchen des Salpeters geschieht auf

folgende Weise: An gewissen wellenförmigen Erhebungen des Bodens, den häufigen Kalkstücken und zerfallenem Sandstein erkennt der Arbeiter die Gegenwart des Salpeters. Dort durchsticht derselbe die Kruste, macht ein Loch von 30—40 Ctm. im Durchmesser, hebt das Obere mit Sorgfalt ab und gräbt so tief, dass das Mineral deutlich zum Vorschein kommt. Zur Förderung des Salpeters wird, wenn man auf die unterste Schicht gekommen ist, die untere Höhlung auf etwa 1 Meter Durchmesser erweitert, Kohle und Schwefel in die Höhlung gebracht und das Gemisch entzündet. Durch die Explosion wird der Boden in der Umgebung von 1—2 Meter durchbrochen und aufgewühlt, und hierauf beginnt die eigentliche Förderung des Salzes. Das Rohproduct ist von verschiedener Consistenz, Farbe und Qualität, wonach sich seine Benennungen richten. Der sogen. geschwefelte, welcher diesen Namen seiner Farbe verdankt, ist der reinste; der poröse, erdige und geronnene (congelé) sind Sorten verschiedener Güte. Enthält das Rohproduct unter 50%,, so wird die Grube als untauglich zur Fabrication verlassen; ein Gehalt von 70—80 % ist ein ausnahmsweiser Reichthum. Das auf Lastthieren oder Wagen in die Fabriken geschaffte Rohmaterial wird dort nach zwei verschiedenen Methoden gereinigt. Nach der einen wird das Rohmaterial in Stücke zerschlagen, in eiserne, halb mit Wasser gefüllte Kessel gebracht, der Kessel angefeuert, eine Stunde digerirt, das Ungelöste aus dem Kessel entfernt und die erhaltene Lauge durch wiederholte Zuführung von Rohmaterial bis zur Sättigung angereichert. Man lässt dann die geklärte Lauge in die Krystallisationsgefässe abfliessen, sammelt das auskrystallisirte Salz und lässt in den Säcken abtrocknen, in welchen dasselbe verladen wird. Die Mutterlauge wird zum Auflösen des Rohmaterials wieder benutzt. Nach der zweiten Methode wird Dampfheizung angewendet, das Rohmaterial in durchlöcherten Eisenkörben in das siedende Wasser eingehängt, unter Dampfdruck ausgelaugt und die Beschickung der Körbe so oft wiederholt, bis die Lauge gesättigt ist. Dieser Salpeter enthält weniger als 1% Kochsalz, während der nach ersterer Methode gewonnene 2% und darüber NaCl enthält. (Ann. d. Landwirthschaft **24.** 2 u 3; Arch. Pharm. **198.** 60.)

Desinfectionsmittel. Auf Veranlassung der städtischen Sanitätsbehörde (Board of Health) in New-York wurden kürzlich Versuche mit mehreren Desinfectionsmitteln angestellt, nämlich mit dem *Brom-Chloralum*, geliefert von Tilton u. Co. in New-York, *Chloraluminiumhydrat*, geliefert von Erhardt u. Alexander in New-York, *Girondin*, geliefert von Jos. Meyer in New-York. Die mit den Versuchen beauftragte Commission sprach sich auf Grund derselben dahin aus, dass das sogen. Bromchloralum zur Beseitigung übler Gerüche, als Desinfectionsmittel oder zur Abhaltung der Zersetzung von gar keiner oder nur von sehr geringer Wirkung sei. Das Chloraluminiumhydrat ergab etwas bessere, aber doch auch in keiner Beziehung genügende Resultate; das Girondin dagegen zeigte sich in seiner Wirkung durchaus befriedigend und wurde daher von der Commission dringend empfohlen. Ueber die chemischen und physikalischen Verhältnisse dieser Mittel machte H. Endemann folgende Angaben:

	Spec. Gew.	Feste Bestandtheile in p. c.
Chloraluminiumhydrat	1,15	28,0
Brom-Chloralum	1,43	27,5
Girondin	1,25	29,7

Desinficirende Bestandtheile, wasserfrei

Chloraluminium	Schwefelsaures Zinkoxyd	Schwefelsaures Kupferoxyd
21,0	—	—
18,5	—	—
—	25,0	1,4

Das Chloraluminiumhydrat zeigte in Folge einer Verunreinigung durch Eisen eine gelbe Farbe und enthielt neben Chloraluminium noch Chloreisen und Chlorcalcium. Das Brom-Chloralum enthielt neben Chloraluminium noch Kalk und ansehnliche Mengen alkalischer Salze. Brom war nicht in freiem Zustande, sondern nur in gebundenem vorhanden; als Grund warum die Menge desselben nicht bestimmt wurde, wird angegeben, dass über die desinficirenden Eigenschaften des gebundenen Broms nichts bekannt sei und das Mittel sich in seiner Wirksamkeit nicht im Geringsten vor dem Chloraluminiumhydrat auszeichne. Sowohl das Chloraluminiumhydrat wie das Brom-Chloralum entwickelten bei Berührung mit faulenden Substanzen, wie durch zahlreiche Versuche constatirt wurde, Schwefelwasserstoff. Das Girondin zeigte eine hellbraune Farbe, nach Endemann's Versuchen beseitigt es die üblen Gerüche nicht vollständig. (D. Ind. Ztg. 1871. 476.)

Englische Patente vom Februar u. März 1871. C. W. Siemens, *Darstellung von Gussstahl.* Das nach einem früheren Patente reducirte Eisen wird mit gewöhnlichem Gusseisen so zusammengeschmolzen, dass es von letzterem umhüllt wird. Die so gewonnenen Klumpen werden in geeigneten Oefen, deren Boden mit feinem weissen Kieselsande oder mit reiner Thonerde bedeckt ist, umgeschmolzen und mit ein bis drei Zehntel p. c. Mangan versetzt. — P. Shervin, *Behandlung von Cloakenstoffen.* Dieselben werden durch eine mechanische Vorrichtung von fremden Stoffen befreit, dann mit Carbolsäure oder mit übermangansaurem Kali oder Chlorkalk vermengt und durch ein aus Kiesel, Sand und Holzkohle zusammengeschichtetes Filter geleitet. Der zurückbleibende

Schlamm wird mit Kohle und Lehm in Kuchen geformt und die filtrirte Flüssigkeit auf die Felder geleitet. — E. Mac. Conville, *Fabrication von Schwefelsäure.* — W. E. Gedge (für J. Trottier, Hennebont, Frankreich). *Wiedergewinnung von Zinn.* Von verzinnten Metallabfällen wird das Zink durch Salzsäure gelöst und aus der Lösung das Zinn durch Zink oder Eisen gefällt. — T. J. Smith (für C. M. Tessié du Motay, Paris). *Gerinnung von Chlor.* Das bei der Chlorfabrication im Rückstande bleibende Manganchlorür wird in einer Retorte zur Rothgluth erhitzt und dann Sauerstoff oder Luft darüber geleitet, wodurch wieder Chlor und Mangansuperoxyd gewonnen werden. Durch gleichzeitiges Einleiten von Luft und Salzsäuregas in bis zur Rothgluth erhitztes Mangansuperoxyd kann eine continuirliche Erzeugung von Chlor geschaffen werden. — T. J. Smith (für C. M. Tessié du Motay, Paris). *Nitrification von Ammoniak.* Ammoniakgas und Sauerstoff werden in bis auf 350 bis 550° erhitzte Bleisalze der Mangan-, Uebermangan- und Dichromsäure geleitet. Ueber die hierdurch entstehenden Nitrate leitet man bei Rothglühhitze ein Gemenge von Wasserdampf und Luft, wodurch Salpetersäure frei gesetzt und die Bleisalze regenerirt werden. — J. M. Douglas. *Behandlung von Talg, Seife etc.* Um Oel aus Pflanzenstoffen oder aus Mineralien zu gewinnen, um Talg zu schmelzen, Seife zu kochen, und für ähnliche Operationen, wird heisse Luft in die Materialien eingeleitet, anstatt die Wärme von aussen wirken zu lassen. — T. T. P. B. Warren, *Behandlung von Kautschuk für elektrische Isolirung.* Statt Schwefel verwendet man Chlor, oder Brom, oder Jod, und statt der für das Kautschuk schädlichen Lösungsmittel wird Wasser, oder Weingeist, oder eine Mischung beider angewendet. — J. Bannehr, *Gasfabrication.* Zur Darstellung von schwefelfreiem Leuchtgas wird die Kohle zerstampft und von Pyriten und anderen Unreinigkeiten gesäubert. — C. J. L. Leffler, *Darstellung von Spiegeleisen.* Geschmolzenes Gusseisen wird durch eine Mischung von Mangan, Eisenerz und Kohle (organische) fliessen gelassen. — H. Gerken. *Zuckerraffination.* Der Rohzucker wird von der in ihm enthaltenen Melasse befreit, indem man ihn mit Syrup von 50° B. mischt und in Pfannen mit doppelten Böden die Melasse abnutscht. — J. Scharr. *Flüssige Seife.* 12 Ctr. Wasser werden mit 4 Pfd. Stärke gekocht, hierein Leinsamen, Salmiak, Rohsoda, Pottasche, Harz, Terpentin, Borax und Ammoniaklösung gethan, und diese Mischung wird zu 1 Tonne Seife zugefügt. — S. J. Hennis. *Anstreicher-Farbe.* Eine Mischung von fein gepulvertem Kies und weisse Thonerde, als Ersatz für Bleiweiss, bildet einen guten Grundstoff für verschiedene Farben. — J. Wright. *Asphalt.* Theer, Petroleum etc. werden mit kalkigem Lehme vermengt und destillirt. Der Rückstand ist zum Strassenpflastern verwendbar. — H. Pout (für J. G. Rolls, Port Natal, Südafrica). *Ueberzug für Holz, Metall etc.* Das dazu dienende Material ist der giftige Saft der Euphorbien, vermengt mit Farben. — C. Hiley. *Gewinnung des Farbstoffes aus dem Krapp.* Die Krappwurzel wird mit Ammoniaklösung behandelt, die klare Lösung verdampft, hinterlässt Färberröthe. — T. Rowan. *Gewinnung des Schwefels aus Alkalirückständen.* Die Rückstände werden mit Salzs. behandelt, der entstehende Schwefelwasserstoff in geeignete Metallsalzlösungen geleitet und die Schwefelmetalle zur Erzeugung von schwefliger Säure geröthet. — A. A. Croll. *Gewinnung von Ammonsalzen aus ammoniakalischen Flüssigkeiten.* Das Ammoniak wird durch einen Strom durchstreichender heisser Luft oder überhitzten Dampfes in Schwefelsäure geleitet. — E. Koenigs. *Behandlung von Pyriten.* Eisenkies wird mit Kochsalz und Eisenoxyd gepulvert, mit Wasser zu Ziegeln geformt und diese nach dem Trocknen in Flammenöfen erhitzt. — W. C. Westerton. *Desinfectionsflüssigkeit.* Die üblichen Desinfectionsmittel werden mit Aether, Alkohol oder sonst einem flüchtigen Körper vermischt, damit sie sich besser in der Luft verbreiten. — J. H. Johnson (für C. M. Nes, York, Ver.-St.) *Eisen- und Stahlbereitung.* Man setzt ein in Pensylvanien vorkommendes siliciumhaltiges Magneteisenerz hinzu. Das Patent fasst ferner die Wiederaufarbeitung alten Bessemer-Stahles unter Zusatz titanhaltiger Eisenerze. — C. D. Abel (für K. Kraut, Hannover). *Reinigung von Glycerin.* Die Reinigung erfolgt durch Krystallisation. — A. Ott. *Wiedergewinnung von Zinn.* Die verzinnten Metallabfälle werden unter Mitanwendung mechanischer Kraft in Salzsäure gelöst u. die Lösung mit Aetzalkalien versetzt. (Ber. Chem. Ges. **4.** 890.)

Aetzen in Kupfer, Messing, Stahl etc. durch Chromsäure, von Ludwig Erkmann. Zum Hochätzen dieser Metalle verwendet man gewöhnlich Salpeters., obgleich dieselbe vielfache Mängel besitzt. Abgesehen von dem abscheulichen Geruche, welchen sie entwickelt, hat sie den grossen Fehler, dass die von Stickoxyd herrührende Gasentwickelung den Deckgrund abhebt u. das darunter liegende Metall angreift, wodurch die Schrift, Zeichnung etc. verschwommen erscheint. Diese Mängel besitzt eine Chromsäurelösung nicht u. Vf. kann die unten angegebene Lösung zu den erwähnten Aetzungen sehr empfehlen. Die Wirkung ist allerdings langsamer, dagegen wird man durch keinen unangenehmen Geruch belästigt, keine Gasentwickelung tritt ein u. der Deckgrund bleibt unverändert, wodurch die Schrift, Zeichnung etc. scharf heraustritt. Gold, Platin etc. werden von Chroms. nicht angegriffen, dagegen bildet sich auf Silber nach einigen Secunden eine rothe Schicht von chroms. Silberoxyd, ein Beweis, dass das Silber angegriffen wird. Zum Tiefätzen kann man die Lösung selbstverständlich auch benutzen; ob aber der Künstler sie zum Aetzen in Stahl- u. Kupferplatten gebrauchen kann, lässt Vf. dahingestellt sein, obgleich die Chromsäurelösung, mit Wasser verdünnt, für ihn die grössten Annehmlichkeiten hätte. Bereitung der Chromsäurelösung. Man löst in der Wärme in 800 Grm. Wass. 150 Grm. käufl. doppelt-chroms. Kali u. setzt 200 C.-C. engl. Schwefels. zu. Wenn die Mischung erkaltet ist, füllt man sie in Glasgefässe u. hebt sie zum Gebrauche auf. (Pol. C.-Bl. **25.** 1513.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No. 4. **Chemisches Central-Blatt.** 24. Januar 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist $7^1/_3$ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Baxt, Ueber die Zeit, welche nöthig ist, damit ein Gesichtseindruck zum Bewusstsein kommt. (Berl. Monatsber. 1871. 333.)

Klinkerfues hat gefunden, dass dünner Platindraht einen Leuchtgasstrom, der darauf trifft, entzündet, wenn er vorher mässig erwärmt ist, und die dazu nöthige Temperatur braucht nicht einmal Rothglühhitze zu sein. Er hat hierauf verschiedene Apparate zur Entzündung von Gasflammen construirt und sie sich in Amerika patentiren lassen. Einer derselben besteht aus einer Glasröhre, welche unten geschlossen und oben mit einer Platte versehen ist, an der nach innen ein paar galvanische Platten (Zink und Kohle) angebracht sind. Diese sind nach aussen mit Leitungsdrähten verbunden, zwischen welche ein Stück Platindraht eingeschaltet ist. Die Röhre ist mit doppelt chroms. Kali u. verdünnter Schwefelsäure so hoch angefüllt, dass die Platten nicht eintauchen. Um den Apparat zu benutzen, neigt man ihn so, dass die Lösung mit den Platten in Berührung kommt und hält den Platindraht in das ausströmende Gas. (Deutsche Ind.-Ztg. 1871. 365.)

Ed. Schott theilt über das Phänomen des *Schwimmens von festem Eisen auf geschmolzenem* Folgendes mit. Um zur Aufklärung über die Vorgänge beim flüssigen Eisen bis zum Erkalten desselben ein Anhalten zu finden, benutzte er die Aufgabe der Giesserei, Hartgussräder zu liefern. Er theilte die Coquille in 2 Theile, umgab dieselbe mit einem geöffneten, stark federnden Ringe und beobachtete nun Folgendes: Sobald das in die Coquille eingegossene Eisen zu erstarren anfing, öffnete sich der Ring und zwar bei dem ca. 18 Zoll im Durchmesser haltenden Rade bis auf ca. $^1/_4$ Zoll; als das Erkalten eintrat, schloss sich der Ring u. die Coquille wieder, und nach dem Erkalten hatte der Abguss nicht blos die Dimension der Coquille im Innern angenommen, sondern war noch unter diese zurückgegangen ($^1/_{96}$). Aus diesem Verhalten geht nun hervor, dass das erhitzte Eisen ein grösseres Volumen einnimmt als das flüssige, das erkaltete ein kleineres als dieses. Die nothwendige Folge ist demnach, dass das grössere Volumen ein geringeres spec. Gew. besitzen muss und bestätigt sich dies durch die fragliche Erscheinung. Gewöhnlich sind zur Beobachtung des Phänomens dünne Eisenstückchen benutzt worden. Das Eisen, als guter Wärmeleiter, wird schnell die Temperatur des flüssigen Eisens bis zum Hellrothwerden, der zur grösseren Ausdehnung nöthigen Temperatur, aufnehmen und somit ein geringeres spec. Gewicht erhalten als das flüssige, also darauf schwimmen, und um so schneller, je dünner es ist, und umgekehrt. Dickere Stücke werden zuerst untersinken, sich aber heben, sobald sie in die grössere Ausdehnung durch die aufgenommene Temperatur gebracht worden sind, wie dies leicht zu beobachten ist etc. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. 31. 11.)

E. H. Worlée, Modification des *Bunsen'schen Elementes.* Um der lästigen Entwickelung salpetrigsaurer Dämpfe bei Füllung des Elementes mit Salpetersäure oder einem Gemische von solcher mit Schwefelsäure enthoben zu sein, bedient man sich mit Vortheil folgender Mischung: 3 Maasstheile gewöhnlicher Salpetersäure des Handels, 1 Maasstheil ge-

wöhnlicher Schwefelsäure. Nach Mischung dieser Säuren schütte man sie in ein Glas, worin sich ein Quantum doppelt chromsauren Kalis befindet, welches vorher mit so viel Wasser durchtränkt wurde, dass es einen Brei bildet, und befördere die Auflösung des Salzes durch Schütteln und Rühren oder auch durch gelinde Wärme. Man sorge dafür, dass man eine vollständig gesättigte Lösung des Salzes erhält und giesse dieselbe immer wieder zurück auf das rückständige chromsaure Kali bis zur gänzlichen Erschöpfung der Salpetersäure. Die elektromotorische Wirkung eines Elementes, bei welchem die Kohle in dieser Mischung und das amalgamirte Zink wie gewöhnlich in verdünnter Schwefelsäure steht, ist gegen ein blos mit Salpetersäure gefülltes Element wie 98 zu 100, also nahezu gleich dem Bunsen'schen; der innere Widerstand des Elementes dagegen wie 145 zu 100, also etwa $1^1/_2$ grösser. — **Böttger** bemerkt hierzu, dass er sich schon seit längerer Zeit mit grossem Vortheile Bunsen'scher Elemente bedient habe, welche in der Kohlenzelle eine concentrirte Auflösung von chromsaurem Kali und Salpetersäure (also mit Weglassung der Schwefelsäure) enthalten. Der Zusatz von Schwefelsäure bedingt immer die Abscheidung von Chromalaun, welcher sich an der Zelle ansetzt, während sich bei Anwendung von Salpetersäure schliesslich nur ein nicht krystallisirendes Salz, das salpetersaure Chromoxyd-Kali, bildet; man hat daher bei Benutzung des angegebenen Gemisches nie ein Zerbrechen der Thonzellen zu befürchten. (Polyt. Notizbl. **27**. 7.)

Stefan, Ueber *diamagnetische Induction*. Vf. hat die Vorgänge beim Schliessen und Oeffnen eines Stromes in der Nähe eines diamagnetischen Körpers, die Bewegung eines diamagnetischen Körpers unter dem Einflusse eines Stromes und eines Magnetes untersucht. Es ergaben sich unter anderen folgende Sätze: Durch die Anwesenheit eines diamagnetischen Körpers wird bei der Schliessung das Ansteigen des Stromes beschleunigt; die gleichzeitig in der Kette entwickelte chemische Arbeit ist kleiner, als wenn die Schliessung bei Abwesenheit des diamagnetischen Körpers geschieht. Wird ein diamagnetischer Körper durch einen Strom bewegt, so ist die gleichzeitig von den chemischen Kräften in der Kette geleistete Arbeit doppelt so gross, als die von dem Körper gewonnene lebendige Kraft. Dieser Mehraufwand von chemischer Arbeit kommt beim Oeffnen des Stromes in dem durch die Entfernung des diamagnetischen Körpers verstärkten Extrastrome zum Vorscheine. Bei der Bewegung eines diamagnetischen Körpers gegen die Wirkungen der elektrodynamischen Kräfte tritt der umgekehrte Fall ein. Ein Magnet wird bei Annäherung an einen diamagnetischen Körper schwächer, bei Entfernung stärker. Wird ein diamagnetischer Körper durch einen Magnet in Bewegung gesetzt, so hat die von ihm gewonnene lebendige Kraft ihr Aequivalent in der Arbeit der im Magnete thätigen Coërcitivkräfte. — Vf. hat ferner die von ihm früher entwickelte Theorie der *Bewegung von Gasgemengen* dadurch vervollständigt, dass er aus den Grundsätzen der dynamischen Theorie des gasförmigen Aggregatzustandes den Widerstand berechnete, welchen ein Gas bei der Bewegung durch ein zweites von diesem erfährt. Mit Hülfe des für diesen Widerstand gefundenen Ausdruckes kann man aus den von Loschmidt über die Diffusion von Gasen ausgeführten Versuchen die mittleren Wege, welche die einzelnen Moleküle von einem Zusammenstosse bis zum nächsten machen, berechnen, und ergeben sich für dieselben folgende Werthe, ausgedrückt in Millionteln des Millimeters:

Wasserstoff	222
Sauerstoff	114
Luft	108
Kohlenoxyd	96
Sumpfgas	90
Kohlensäure	74
Stickoxydul	64
Schweflige Säure	60

Aus den Versuchen von Graham über die Bewegung von Gasen durch Capillarröhren lassen sich die Verhältnisse zwischen den mittleren Weglängen in den einzelnen Gasen ableiten, welche mit den obigen Zahlen sehr gut stimmen. Die von Maxwell u. O. E. Meyer aus Schwingungszahlen abgeleiteten Werthe der mittleren Wege der Moleküle in der Luft liegen zwischen 90 u. 130 Millionteln des Millimeters. (Wien. Anz. 1871. 244.)

2. Allgemeine Chemie.

C. A. Valson hat die sogen. *Dichtigkeitsmoduln* von Salzlösungen bestimmt. Von den zu untersuchenden Salzen wurde 1 Aeq. in Grammen in 1 Liter Wasser gelöst und die Dichtigkeit in dieser Lösung bestimmt. Es ergab sich Folgendes. M, M' mögen zwei metallische, R, R' zwei metalloidische einfache oder zusammengesetzte Radicale sein. Wenn man von einer Lösung MR zu einer anderen M'R übergeht, so unterliegt die Dichte einer Aenderung, welche M' eigenthümlich und unabhängig von R ist; geht man von einer Lösung MR zu einer anderen MR' über, so ist die Aenderung der Dichte eigenthümlich dem Radicale R' u. unabhängig von M; geht man endlich von einer Lösung MR zu einer Lösung M'R' über, so ist die Dichtigkeitsänderung gleich der Summe der beiden partiellen Aenderungen. Diese Aenderungen bezeichnet der Vf. mit dem Namen Dichtigkeitsmoduln. Die geringste Dichte besitzt eine Lösung von Chlorammonium; dieselbe ist = 1,015 und wurde als Ausgangspunkt für die Feststellung der Moduln benutzt. In der folgenden Zusammenstellung sind letztere verzeichnet, und zwar betragen die neben den Radicalen verzeichneten Werthe

$^1/_{1000}$ Mmtr., welche man zu 1,015 addiren muss, um die Dichte des gesuchten Salzes zu erhalten: Ammonium (Aeq. 18) 0, Kalium (39) 30, Natrium (23) 25, Calcium (20) 26, Magnesium (12) 20, Strontium (44) 55, Barium (69) 73, Mangan (28) 37, Eisen (28) 37, Zink (33) 41, Kupfer (32) 42, Cadmium (56) 61, Blei (104) 103, Silber (108) 105, Chlor (35,5) 0, Brom (80) 34, Jod (127) 64, SO_4 (48) 20, NO_6 (62) 15, CO_3 (30) 14, C_2O_5 (52) 16. Will man hiernach z. B. die Dichte einer normalen Lösung von salpetersaurem Ammoniak bestimmen, so addirt man zu 1,015 den Modul 15 des Radicals NO_6 1,030, oder um die Dichte einer normalen Lösung von salpeters. Kali zu finden, muss man zu 1,015 die Moduln des Kaliums u. des Radicals NO_6 addiren, also 1,060. Damit diese Regel Gültigkeit behält, ist es nöthig, dass die Lösungen genügend verdünnt seien. (C. r. **73**. 441.)

3. Anorganische Chemie.

Mylius schlägt vor, zur Darstellung der *Phosphorpasta* den Phosphor nicht unter Zusatz von kohlensaurer Magnesia in heissem Wasser zu lösen, sondern statt jener weissen Thon oder Asbest dem Wasser zuzusetzen. Die Magnesia veranlasst nämlich den Phosphor, viel schneller Sauerstoff zu absorbiren, als es ohne ihre Anwesenheit geschehen würde, und schon während des Schüttelns des geschmolzenen Phosphors entwickelt sich Kohlensäure (vielleicht auch etwas Phosphorwasserstoff), zumal wenn noch ein Rest von der alten Mischung in der Flasche war, und verursacht eine Gasspannung, die leicht zum Abwerfen des Stöpsels und Herumschleudern des geschmolzenen Phosphors führen kann. Unter Anwendung von Thon erhält man eine zarte gleichmässige Milch, in welcher der Phosphor lange genug schweben bleibt, um sein Abwägen in beliebiger Menge zu ermöglichen. (Arch. Pharm. **198**. 216.)

G. **H. Barkhausen** hat gefunden, dass das durch Alkohol gefällte *schwefelsaure Eisenoxydul* mehr Chlorkalklösung zu seiner Oxydation verlangt als der krystallisirte Eisenvitriol. 1 Grm. der durch Alkohol gefällten Substanz in etwa 20 Grm. destillirtem Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, erforderte 18,8 C.-C. einer Chlorkalklösung, die 10 Grm. in 400 C.-C. enthielt, um alles Oxydul in Oxyd überzuführen, während 1 Grm. des krystallisirten Eisenvitriols nur 17,2 C.-C. derselben Chlorkalklösung erforderte. Nach Verlauf von 4 Stunden, während deren der durch Alkohol gefällte Eisenvitriol noch auf dem Papiere ausgebreitet lag, waren 19,5 C.-C. der Chlorkalklösung erforderlich, um 1 Grm. desselben zu oxydiren. 1 Grm. desselben Eisenvitriols, nachdem derselbe 1 Stunde lang einer Temperatur von 25—27° C. ausgesetzt gewesen, erforderte 20,6 C.-C., und nach Verlauf einer zweiten Stunde 21,4 C.-C. der Chlorkalklösung zur Oxydation. Es folgt hieraus, dass das durch Alkohol gefällte schwefelsaure Eisenoxydul weniger Krystallwasser enthält als das krystallisirte und dass es wegen seiner höchst feinen Vertheilung sehr geneigt ist, mehr Krystallwasser zu verlieren und dass dieses stattfindet, wenn es einer trocknen Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt wird. Wenn man daher in Lehrbüchern der Chemie die Angabe findet, dass das durch Alkohol gefällte Präparat dem krystallisirten gleich zusammengesetzt und als solches auch zu analytischen Zwecken, namentlich zur Bestimmung des Chlorkalkes, zu verwenden sei, so beruht diese auf einem Irrthume. (Arch. Pharm. **198**. 197.)

Graeger, *Darstellung von reinem Silber*. Man löst die Legirung in Salpetersäure, erwärmt die Lösung in einer Porcellanschale gelinde und beginnt dann dieselbe durch chlorfreien kohlensauren Kalk (Schlämmkreide) zu neutralisiren. Ist dies bewirkt, dann bringt man die Flüssigkeit zum Kochen und setzt, während man das Kochen unterhält, so lange kohlensauren Kalk hinzu, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Um diesen Punkt genauer zu treffen, giesst man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Flüssigkeit auf weisses Fliesspapier neben einen Tropfen Kaliumeisencyanür, so dass beide Tropfen mit ihren Rändern sich vereinigen; so lange hierbei noch die bekannte röthliche Färbung eintritt, fährt man fort zu kochen und Kreide zuzusetzen. Ist der Punkt endlich erreicht, dann lässt man ein wenig absetzen, filtrirt und wäscht den entstandenen Niederschlag von kohlensaurem Kupferoxyd. Man hat nun eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Kalk. Bringt man sie wiederum zum Sieden und setzt von Neuem kohlensauren Kalk hinzu, so wird nach und nach alles Silber als kohlens. Silberoxyd niedergeschlagen. Es bedarf jedoch langen Kochens, ehe alles Silber ausgefällt ist, und Vf. zieht es daher vor, die Lösung der gemischten Salze sofort durch kohlensaures Natron zu zersetzen. Man erhält so einen hellgelben Niederschlag, der sich schnell absetzt und auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen wird, was, wegen der körnigen Beschaffenheit des Niederschlages, eines Gemenges von kohlensaurem Silberoxyd und kohlensaurem Kalk, sehr rasch von Statten geht. Der ausgewaschene Niederschlag wird nun getrocknet und geglüht. Hierbei nimmt er zuerst eine dunkelbraune Farbe an, indem das Silberoxyd seine Kohlensäure abgiebt; bei weiterem gelinden Glühen wird er aber grauweiss von metallischem, mit kohlensaurem Kalk gemengten Silber. Zur Entfernung des Kalkes digerirt man die geglühte erkaltete und zerriebene Masse mit einer genügenden Menge verdünnter Salzsäure. Nach

dem Abwaschen des pulverförmigen Silbers kann man dieses mit Borax und etwas Salpeter zu einem Regulus zusammenschmelzen, oder man löst es nun direct in Salpetersäure auf zur Darstellung von salpetersaurem Silberoxyd. Diese Trennung des Kupfers vom Silber ist so exact, dass man sie analytisch benutzen könnte. Es dauert, selbst bei einem Ueberschusse von Kalk, ziemlich lange, bevor, nachdem schon alles Kupfer ausgeschieden, auch das Silber anfängt, abgeschieden zu werden; bei einiger Vorsicht im Zusetzen von kohlensaurem Kalk fällt indess auch nicht eine Spur von Silber nieder, obgleich alles Kupfer ausgefällt wird. (Polyt. Notizbl. **27.** 1.)

4. Organische Chemie.

Dubrunfaut [Betrachtungen] über die Erzeugung von Ammoniak während alkoholischer Gährung. (C r. **73.** 459.)

E. Carstanjen, Ueber *Acetylen* und *Allylen.* Die eigenthümliche Eigenschaft der niederen Glieder der Reihe $\Theta_n H_{2n-2}$, Wasserstoff gegen einzelne Metalle austauschen zu können, lässt es in hohem Grade wünschenswerth erscheinen, die Bedingungen kennen zu lernen, unter denen ein Wasserstoffatom dieses Austausches fähig wird. Bei der Annahme ungesättigter Kohlenstoffaffinitäten scheint dem Vf. die Sache ziemlich einfach; es wird ein Kohlenstoffatom um so negativer wirken, je mehr freie Affinitäten es noch hat, je mehr es also die ursprünglich negativen Eigenschaften des Kohlenstoffatomes bewahren konnte. Das erste Glied der Kohlenwasserstoffreihe $C_n H_{2n-2}$, das *Acetylen*, wird in zwei isomeren Modificationen, $\Theta H''.\Theta H''$ und $\Theta'''.\Theta H'_2$, existiren. Die Wasserstoffatome des im Sinne der ersteren Formel constituirten Acetylens werden offenbar stark elektronegativ angeregt sein, da das Kohlenstoffatom, mit welchem sie verbunden sind, noch zwei freie Affinitäten besitzt; sie sind daher des Austausches gegen die positiven Metalle, Silber und Kupfer (nach den Berthelot'schen Versuchen wahrscheinlich auch Kalium und Natrium) fähig. Die erste Formel lässt die beiden ΘH-Gruppen vollkommen gleichgestellt erscheinen, und es ist keineswegs ausgemacht, dass nicht Metallverbindungen existiren können, in welchen beide Wasserstoffatome des Acetylens vertreten sind. Ob eine Verbindung von der zweiten Formel in freiem Zustande existirt, ist vorläufig zweifelhaft. Kekulé beobachtete bei der Elektrolyse der Fumar- und Maleïnsäure (C.-Bl. 1864. 977) kleine Verschiedenheiten zwischen den aus beiden Säuren erhaltenen Acetylenen; welcher Art dieselben waren, giebt er nicht an, auch Berthelot macht auf einige Anomalien aufmerksam, welche das Acetylen zuweilen zeigt. Wenn das im Sinne der zweiten Formel constituirte Acetylen existirt, so wird es nach des Vf's. Ansicht wahrscheinlich keinen Metallwasserstoff enthalten, höchstens wird der negative Einfluss der stark ungesättigten Gruppe Θ''' ein Wasserstoffatom des Austausches fähig machen. Das zweite Glied der Reihe $\Theta_n H_{2n-2}$, das Allylen, gestattet, die vorstehend ausgesprochenen Anschauungen weiter auszudehnen und zum Theil experimentell zu prüfen. Bei der Annahme ungesättigter Kohlenstoffaffinitäten sind für einen ungesättigten vieratomigen Kohlenwasserstoff, $\Theta_3 H_4$, sechs verschiedene isomere Modificationen möglich, es sind die Folgenden:

1. $\Theta H_3.\Theta''.\Theta H''$. 2. $\Theta H_3.\Theta H'.\Theta'''$. 3. $\Theta H'_2.\Theta''.\Theta H'_2$. 4. $\Theta H'_2.\Theta H_2.\Theta'''$. 5. $\Theta H''.\Theta H_2.\Theta H''$.
6. $\Theta H''.\Theta H'.\Theta H''_2$.

Die Formeln 1 und 2 entsprechen genau den beiden denkbaren Acetylenen, 1 wird also mit Sicherheit einen Metallwasserstoff enthalten (der zweite Metallwasserstoff des Acetylens ist durch Methyl ersetzt), bei 2 ist das Verhältniss dasselbe wie bei dem noch unbekannten Acetylen; die Gruppe $\Theta H.\Theta H_3'$ wird wahrscheinlich ihr Wasserstoffatom nicht gegen Silber austauschen können. 3 und 4 enthalten jedenfalls keinen Metallwasserstoff, 5 wird dagegen wahrscheinlich zwei, und 6 ein vertretbares Wasserstoffatom enthalten. Das bisher beobachtete und untersuchte Allylen ist, mit Ausnahme eines Falles, wohl stets das methylirte Acetylen, der Formel 1 entsprechend, gewesen. Besonders instructiv für seine Constitution ist die von Borsche und Fittig (C.-Bl. 1865. 455) ausgeführte Darstellung desselben aus Dichloracetonchlorid. Man weiss, dass dem durch directe Chlorirung entstandenen Dichloraceton die Formel $\Theta H_3.\Theta\Theta.\Theta HCl_2$ zukommt, dass also die beiden Chloratome in dieselbe Methylgruppe eingetreten sind. Durch Austausch des Sauerstoffes gegen Chlor entsteht daraus Dichloracetonchlorid, $\Theta H_3.\Theta Cl_2.\Theta HCl_2$; aus diesem erhielten Borsche und Fittig durch Abspaltung aller Chloratome mittels Natrium Allylen, welches von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung vollständig unter Bildung des gelben Niederschlages von Allylenkupfer absorbirt wurde. Dieses Allylen entsprach also offenbar der Formel $\Theta H_3.\Theta''.\Theta H''$. Die Borsche-Fittig'sche Reaction zeigt den Weg, auf welchem man mit Sicherheit ein Allylen, welches der Formel 3 entspricht, wird erhalten können. Verwandelt man nämlich das Isodichloraceton, welches durch Oxydation von Dichlorhydrin nach der Gleichung $\Theta H_2Cl.\Theta H.H\Theta.\Theta H_2Cl + \Theta = H_2\Theta + \Theta H_2Cl.\Theta\Theta.\Theta H_2Cl$ erhalten wird, durch Behandlung mit PCl_5 in Isodichloracetonchlorid, $\Theta H_2Cl.\Theta Cl_2.\Theta H_2Cl$, und spaltet aus diesem die vier Chloratome durch Natrium ab, so muss ein Allylen von der Zusammensetzung $\Theta H'_2.\Theta''.\Theta H_2'$ (Formel 3)

resultiren. Nach dem früher Gesagten kann ein solches Allylen keinen Metallwasserstoff enthalten, es wird also in ammoniakalischer Silber- oder Kupferlösung keinen Niederschlag hervorbringen. Vf. ist damit beschäftigt, diese Ansicht experimentell zu prüfen und hofft über das gegen Metallösungen indifferente Allylen bald Näheres mittheilen zu können. Ein Allylen, welches dieser Formel (3) oder einer der Formeln 4—6 entspricht, ist übrigens wahrscheinlich schon von Pfeffer und Fittig (C.-Bl. 1865. 980), als diese Chemiker die Einwirkung von Natrium auf Tetrachlorglycid untersuchten, erhalten worden, wie Vf. näher ausführt. Er hofft, durch die mit Aarland gemeinschaftlich unternommene Elektrolyse der Säuren von der Formel $\Theta_3H_4\left\{\begin{matrix}\Theta\Theta\Theta H\\ \Theta\Theta\Theta H\end{matrix}\right.$ weitere Beiträge zur Kenntniss der isomeren Allylene zu liefern, und beabsichtigt namentlich auch die Synthese dieser Säuren durch Umwandlung verschiedener Allylenbromide in die entsprechenden Cyanide etc. zu effectuiren. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **4**. 419.)

A. Burgemeister hat käuflichen *Buttersäureäther* und *Buttersäure*, welche beide aus einer renommirten Fabrik rein bezogen waren, untersucht. Der Aether enthielt geringe Mengen Wasser, etwas Alkohol, Essigäther, Propionsäureäther und ein der Menge des reinen Buttersäureäthers fast gleiches Quantum Capronsäureäther. Die Buttersäure lieferte bei der fractionirten Destillation ein Drittel der ursprünglichen Menge an Capronsäure. (Arch. Pharm. **198**. 199.)

Herm. Vohl, Ueber einige *Verbindungen* des *Anilins* und *Toluidins* mit *Jodmetallen*. Nach früheren Untersuchungen von Schiff (C.-Bl. 1864. 1057) existiren Metallverbindungen des Anilins von folgenden Formeln:

Monometallanile.	Dimetallanile.	Trimetallanile.
$N\left\{\begin{matrix}M'\\ C_{12}H_5\\ H\end{matrix}\right.$	$N_2\left\{\begin{matrix}M''\\ (C_{12}H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right.$	$N_3\left\{\begin{matrix}M'''\\ (C_{12}H_5)_3\\ H_3\end{matrix}\right.$

Nach dem Vf. ist es nicht wahrscheinlich, dass diese Verbindungen eine derartige Constitution haben, weil dieselben 1. nur bei Gegenwart von Haloiden bestehen können, 2. weil die Isolirung der in den Verbindungen angenommenen zusammengesetzten Metallradicale nicht gelungen ist und 3. weil diesen Radicalen entsprechende Sauerstoffverbindungen resp. Sauerstoffsalze darzustellen bis dato unmöglich war. Vf. ist im Gegentheile der Ansicht, dass man diese Salze als einfache Doppelsalze der entsprechenden Haloidverbindungen mit dem Anilin anzusehen hat. Er selbst hat bereits früher Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_7N + ZnCl$ und $(C_{12}H_7N,ZnCl) + HCl + HO$ u. Graeffinghoff die entsprechenden Chlorzinkverbindungen des Toluidins dargestellt. Zur Bestätigung seiner Ansicht hat er jetzt ähnliche Verbindungen mit dem Jodzink, Jodcadmium und Jodquecksilber erzeugt. *Jodzink-Anilin*, $C_{12}H_7N + ZnJ$, entsteht, wenn man eine alkoholische Anilinlösung mit einer gleichen Lösung von Jodzink mischt, zum Sieden erhitzt und filtrirt, worauf sich die Verbindung in stark glänzenden farblosen Säulen und Nadeln ausscheidet; in Weingeist, besonders beim Sieden, leicht löslich; von Wasser unter Zersetzung theilweise gelöst. *Jodcadmium-Anilin*, $C_{12}H_7N + CdJ$, entsteht in gleicher Weise unter Anwendung einer alkoholischen Jodcadmiumlösung; prächtig glänzende, lange Nadeln. *Jodquecksilber-Anilin*, $C_{12}H_7N + HgJ$. Eine siedende weingeistige Anilinlösung löst Quecksilberjodid in reichlicher Menge auf. Nach dem Filtriren hat die Lösung eine hellgelbe Farbe und es schiessen aus dieser Flüssigkeit beim Erkalten schöne schwefelgelbe Tafeln und Säulen der Anilinverbindung an; dieses Salz ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Anilin und anilinhaltigem Weingeiste. An der Luft verliert die Verbindung Anilin und färbt sich zinnoberroth. Wird das Salz in einem Reagenscylinder vorsichtig geschmolzen, so erstarrt es beim Erkalten strahlig krystallinisch und es bilden sich an einzelnen Stellen prächtig zinnoberrothe Krystallvegetationen. Es ist unter Zersetzung vollständig flüchtig. Die zinnoberrothe Verbindung wird Vf. später untersuchen. *Jodzink-Toluidin*, $C_{14}H_9N + ZnJ$. Giebt man zu einer siedenden weingeistigen Toluidinlösung Jodzink, so krystallisirt beim Erkalten das Doppelsalz in feinen, concentrisch wavellitähnlich gruppirten Nadeln. Das Salz ist sehr beständig, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche bleibt ein Theil des Zinkes als Zinkoxyd zurück. Es war schon a priori anzunehmen, dass die beschriebenen Salze auch mit Jodwasserstoff sogen. saure Salze bilden würden. Vorläufige Versuche haben diese Annahme bestätigt und Vf. wird später Mittheilungen darüber machen. (Arch. Pharm. **198**. 201.)

Aimé Girard hatte im Jahre 1868 in dem Kautschuk von Gabon eine zuckerartige Substanz vorgefunden, welche er *Dambonit* nannte. Dieselbe entsprach der Formel $C_8H_8O_6$ und gab mit Jodwasserstoffsäure Jodmethyl und eine neue zuckerartige Substanz, $C_6H_6O_6$, nach: $C_8H_8O_6 + JH = C_2H_3J + C_6H_6O_6$; letztere wurde *Dambose* genannt. Neuerlich hat er verschiedene andere Sorten aus Borneo, Madagaskar etc. daraufhin untersucht, jedoch in keiner derselben Dambonit, wohl aber eine andere zuckerartige Substanz aufgefunden

welche er *Bornesit* nennt. Derselbe stellt im gereinigten Zustande durchscheinende rhombische Prismen dar, ist sehr löslich in Wasser, wenig löslich in starkem Alkohol. Um ihn rein darzustellen, braucht man ihn deshalb nur in möglichst wenig Wasser zu lösen und dann einen grossen Ueberschuss 95procent. Alkohol hinzuzufügen. Der Bornesit schmilzt bei 175°, ohne sich zu verändern und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, sublimirt bei 205° unter beginnender Zersetzung; er ist nicht gährungsfähig, reducirt Kupferlösung nicht, wohl aber, nachdem er einige Augenblicke mit schwach angesäuertem Wasser gekocht worden ist; durch Schwefelsäure wird er in der Kälte gelöst und durch Salpeter-Schwefels. in eine Nitroverbindung verwandelt, welche bei 30—35° schmilzt und durch Schlagen lebhaft detonirt. Seine Formel ist $C_{14}H_{14}O_{12}$.. Mit Jodwasserstoff giebt er Jodmethyl und Dambose, wahrscheinlich nach $C_{14}H_{14}O_{12} + JH = C_2H_3J + 2\,C_6H_6O_6$. Während weder der Dambonit noch die Dambose auf das polarisirte Licht einwirkt, dreht der Bornesit die Ebene desselben nach rechts (Natriumlicht für eine Länge von 10 Cmtr. Lösung um 32°, während Rohrzucker unter gleichen Umständen 66,40° nach rechts dreht). Die aus ihm abgespaltene Dambose dreht ebenfalls die Polarisationsebene nicht. (C. r. **73**. 426.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Woldemar von Leutner, Ueber die Frucht der *Vanilla planifolia* und deren Bestandtheile. 1. Geschichtliches und Pharmakognostisches. (Pharm. Z. für Russl. **10**. 641.)

E. Jacobsen hat gefunden, dass das *Chloralhydrat* antiseptisch wirkt, wahrscheinlich in der Weise, dass es unter Zersetzung in Chloroform und Ameisensäure durch die bei Beginn der Fäulniss stickstoffhaltiger Substanzen eintretende Alkalescenz diese neutralisirt und dadurch, dass das hierbei frei werdende dampfförmige Chloroform den Luftsauerstoff absperrt und die Vibrionen tödtet. Es genügte ½ p. c. Chloralhydrat, um eine concentrirte Lösung von getrocknetem Eieralbumin in Wasser (gleiche Theile) lange Zeit vor dem Faulen zu bewahren. Es wurde dazu das Chloralhydrat zuerst in Wasser gelöst und dann das Albumin in dieser Auflösung durch Einweichen zur Lösung gebracht. (Mittheilungen über neue Artikel etc. aus d. chem. Fabrik auf Actien 1871. 4.)

Neue Präparate. *Crotonchloralhydrat*, $C_4H_3Cl_3O + H_2O$, bildet kleine weisse, leichte, glänzende, blätterige Krystalle von eigenthümlichem, entfernt an Heidelbeeren erinnerndem Geruche und brennendem Geschmacke. Es löst sich schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Beim Erwärmen schmilzt es und verflüchtigt sich vollständig, die entstehenden Dämpfe reizen die Schleimhäute, vorzüglich die der Augen, heftig. Auch mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Concentrirte Schwefelsäure entzieht ihm das Wasser und scheidet das reine Crotonchloral als eine farblose, ölige, auf der Säure schwimmende Schicht ab, die beim Erwärmen unter Schwärzung und Salzsäureentwickelung allmälig zerstört wird. Die Reinheit des Präparates lässt sich leicht feststellen. Es muss bei 78° C. schmelzen, sich vollständig verflüchtigen und in Wasser und Alkohol klar lösen. Die wässerige Lösung muss neutral reagiren, beim Versetzen mit salpetersaurem Silber und Salpetersäure darf sie kein Chlorsilber ausscheiden und muss beim Vermischen mit einer Lösung von kaustischen oder kohlensauren Alkalien eine in Wasser unlösliche, ölige Flüssigkeit, *Allylendichlorid*, abscheiden. Das Crotonchloral wurde zuerst von Krämer u. Pinner durch Chloriren des gewöhnlichen Aldehyds, der dabei in Crotonaldehyd übergeht, dargestellt. Im Crotonchloral hat O. Liebreich ein neues *Anästheticum*, mit dessen Studium er zur Zeit noch beschäftigt ist, entdeckt. Die bisher von L. an Thieren u. Menschen angestellten Versuche ergaben, dass man im Crotonchloral ein Mittel hat, das Gehirn in eine tiefe Narkose zu bringen, ohne die Thätigkeit des übrigen Organismus herunter zu stimmen, während beim Chloral eine entsprechend tiefe Narkose des Gehirnes von einer allgemeinen Anästhesie und Herabsetzung der Herzthätigkeit begleitet ist.

Apomorphin, $C_{17}H_{17}NO_2$, bildet eine weisse unkrystallinische Masse, die mit Salzsäure ein krystallisirbares wasserfreies Salz, $C_{17}H_{17}NO_2HCl$, giebt. Der Luft ausgesetzt, färbt sich die freie Base durch Sauerstoffaufnahme rasch grün und löst sich dann nur noch theilweise in Wasser, welchem sie eine schöne smaragdgrüne Farbe ertheilt. In Alkohol ist sie mit grüner, in Aether und Benzol mit schön rosapurpurner und in Chloroform mit violetter Farbe löslich. Das chlorwasserstoffsaure Salz ist in Wasser leicht löslich. Vom Morphin unterscheidet sich die Base durch ihre Löslichkeit in viel Wasser, vorzüglich kohlensäurehaltigem, und die Löslichkeit in Alkohol, Aether und Chloroform. Aetzende Alkalien erzeugen in den Lösungen des salzsauren Salzes weisse Niederschläge, die im Ueberschusse des Fällungsmittels leicht löslich sind u. sich rasch schwärzen. Eisenchlorid erzeugt eine dunkle Amethystfärbung, salpetersaures Silber wird rasch reducirt, Salpetersäure bewirkt blutrothe Färbung, die beim Erwärmen blasser wird. Das Apomorphin ist ein nicht irritirendes Emeticum und kräftiges Antistimulans. In geringen Dosen innerlich genommen oder subcutan eingespritzt, erregt es innerhalb weniger Minuten Erbrechen und beträchtliche Abspannung, selbst längere Berührung der Base mit den Händen bringt diese Wirkung hervor. Das Apomorphin verdient allgemeinere Aufmerksamkeit, da die Mög-

lichkeit vorliegt, dass es in die neue deutsche Pharmacopöe aufgenommen werde. (Mittheilungen über neue Artikel etc. aus der chem. Fabrik auf Actien (vormals E. Schering) in Berlin 1871. 4.)

Zuelzer hat bei der Behandlung der *Pocken* mit *Xylol* bisher sehr günstige Resultate beobachtet. Die Gabe, in welcher das Xylol gereicht wird, ist bei Erwachsenen 10—15 Tropfen (bei Kindern 3—5 Tropfen) 1—3 stündlich. Nachtheilige Nebenwirkungen sind bisher nicht beobachtet, selbst wenn das Xylol in wesentlich gesteigerter Gabe gereicht wurde. Man giebt es am besten so früh als möglich bis zur völligen Abtrocknung der Blattern. Die beste Art der Darreichung des Xylols sind damit gefüllte Capsules, von denen die chem. Fabrik auf Actien in Berlin solche zu 3, 5, 8 und 12 Tropfen vorräthig hält, auch kann es tropfenweise mit Wein oder Wasser gegeben werden. (Mittheilgn. über neue Artikel etc. aus d. chem. Fab auf Actien 1871. 4.)

Bouchardat hat in einem vegetabilischen Extracte Milchzucker gefunden. Die untersuchte Probe, aus der unter dem Namen „*Matière médicale de Mérat*" bekannten Sammlung entnommen. trug die Aufschrift: „*Sucre obtenu du suc de Sapotillier (Achras sapota), Martinique 1837*" u. stellte eine krystallinische Masse dar. Sie wurde mit siedendem Alkohol von 90° erschöpft, aus welchem sich beim Erkalten Krystalle abschieden, die alle Eigenschaften des Milchzuckers besassen. In der alkoholischen Mutterlauge befand sich Rohrzucker. Ein Gährungsversuch ergab in der Substanz einen Gehalt von 55 p. c. gährungsfähigem Zucker und 45 p. c. Milchzucker. Der Vf. wusste sich eine reife Frucht der Achras sapota aus Kairo zu verschaffen. Der ausgepresste Saft derselben wurde, mit essigsaurem Blei behandelt, filtrirt, der Zucker durch ammoniakalisches salpetersaures Blei gefällt, der Niederschlag gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat hiervon zur Syrupconsistenz eingedampft. Der Rückstand bestand zum grösseren Theile aus einem nicht krystallisirbaren Zucker, der mit Salpetersäure behandelt, *Schleimsäure* gab. Hiernach scheint die Gegenwart von Milchzucker im Safte der Frucht von Achras sapota erwiesen. (C. r. **73.** 462.)

F. Kostka fand in einem aus einem renommirten Handlungshause der Rheinprovinz bezogenen *Gummi arabicum albissimum electum, Bassorin.* (Arch. Pharm. **198.** 219.)

F. Kostka, Ueber *Extract-Ausbeuten.* Vf. erhielt folgende Ausbeuten in Procenten der angewandten Substanz: Extractum Aloës 50 p. c., Cardui benedicti 34, Cascarillae 8,5, Catechu 54, Centaurii minoris 25, Chinae Calisayae frigide paratum 8,5, Chinae fuscae 14, Chinae fuscae frigide paratum 15. Colocynthidis 32, Colombo 10, Conii maculati 3, Dulcamarae 16, Ferri pomatum 4,5, Gentianae 27, Helenii 31, Hellebori nigri 25, Hyoscyami 1,5, Ligni Campechiani 7, Ligni Quassiae 3, Myrrhae 50, Opii 51, Pimpinellae 20, Radicis Glycyrrhizae 20, Ratanhae 12, Rhei 33, Sambucci 8, Scillae 68, Secalis cornuti 14, Seminis Colchici acidum 25, Seminis Strychni spirituosum 10, Senegae 23 p. c. (Arch. Ph. **198.** 217.)

Adalbert Geheeb, *Zur Klärung des Honigs.* Nach Heugel soll man als Klärungsmittel des weissen Honigs Magnesiacarbonat anwenden (denselben Vorschlag hat schon 1845 Jonas gemacht; H. Ludwig), indem man die käuflichen Theile, in gleichen Theilen kalten Wassers aufgelöst, in eine Flasche giesst, auf je 2 Pfd. dieser Lösung 1 Drachme kohlens. Magnesia zusetzt, dieselbe unter öfterem Umschütteln eine Stunde stehen lässt und endlich filtrirt. Man erhält so ein vollständig klares Filtrat, welches ohne Weiteres auf dem Dampfbade zur Syrupconsistenz eingedampft werden kann. Der Vf. hat gefunden, dass nach dieser Methode zwar ein vorzügliches Präparat erhalten wird, doch verläuft die Filtration ausserordentlich langsam. 12 Pfd. Landhonig brauchten 88 Stunden. Wendet man dagegen, wie Vf. vorgeschlagen hat, weissen Bolus an, so ist die Filtration in 3 Stunden vollendet. (Arch. Pharm. **198.** 219.)

Herm. Vohl hat ein unter dem Namen *Euchlorin-Toilette-Essig* in den Handel gebrachtes Geheimmittel von Dr. Meitzen, welches als ein Präservativmittel gegen Ansteckung aller Art empfohlen wird, untersucht. Das Mittel besteht aus zwei verschiedenen Flüssigkeiten, welche sich in kleinen Glasflaschen befinden. Eines der beiden Gläschen ist schwach blau gefärbt und enthält eine farblose klare Flüssigkeit, welche mit Euchlorin signirt ist. Das andere ist von weissem Glase und enthält eine braun gefärbte Flüssigkeit; es ist mit Toilette-Essig bezeichnet. Bei der Benutzung soll man die Haut zuerst mit dem Toilette-Essig und dann mit Euchlorin einreiben. Nach der Untersuchung des Vf's. ist das Euchlorin nichts anderes als eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron, welche mit Chlornatrium und kohlensaurem Natron verunreinigt ist und die noch Spuren von Kalk, Magnesia und Schwefelsäure enthält; der Toilette-Essig ist eine Auflösung von Benzoëharz und einem Gemische ätherischer Oele verschiedener Citrus-Arten in einer Mischung von Alkohol, Holzgeist und conc. Essigsäure, die als Verunreinigung resp. nur zufällig, Ketone der Reihe der fetten Säuren enthält. (Arch. Pharm. **198.** 221.)

Zur Reinigung *des Alkohols*, der zur Bereitung spirituöser Extracte gedient hat und in Folge dessen riechende Stoffe enthält, soll man denselben mit übermangansaurem Kali destilliren. (Arch. Pharm. **198.** 250.)

Mylius empfiehlt zur Bereitung *aromat. Wässer* aus ätherischen Oelen letztere nicht mit

kohlensaurer Magnesia, sondern mit Talkpulver einzureiben. Die kohlensaure Magnesia wird von Wasser etwas gelöst, wodurch bei Anwendung solcher Wässer Alkaloide gefällt werden können, während das Talkpulver wegen seiner vollständigen Unlöslichkeit eine solche Wirkung nicht befürchten lässt. (Arch. Pharm. **198.** 215.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Alfred Stelzner, Bemerkungen über die *nutzbaren Mineralien* der argentinischen Republik: krystallinischer Schiefer, Goldgänge, gediegenes Silber, Kupfererze, Bleierze, Kobalterze, Wismutherze, Zinnerze, Schwefelkiese, krystallinischen Kalkstein, Thone, Kohlen, Petroleum. (Berg- u. Hüttenm.-Ztg. **31.** 1.)

7. Analytische Chemie.

* **J. Seegen,** Genügen die bis jetzt angewendeten Methoden, um kleine Mengen *Zucker* mit Bestimmtheit im *Harn* nachzuweisen? (Wien. Sitz. Ber. **64.** 9; C.-B. 1871. 344.)

Palm, *Trennung des Silbers und Kupfers.* Man löst die Legirung in Salpetersäure, dampft bis zur Consistenz eines dicken Oeles ein und versetzt 1 Thl. dieser Masse mit 4 Thln. chlorfreier Salpetersäure, wo dann nur Silbersalz krystallinisch ausfällt, das Kupfer in Lösung bleibt. Ersteres wird 2—3 Mal mit concentrirter Säure ausgewaschen und die anhängende Säure beim Trocknen verdunstet. (Hager's Ind.-Bl.; B. u. Hüttenm.-Ztg. **30.** 452.)

Bischof empfiehlt folgende Methode zur *Wasserbestimmung* für *sanitätliche Zwecke.* Ein C.-C. des zu untersuchenden Wassers wird auf einem Mikroskop-Objectglase, das durch Aufkitten eines Glasringes in eine kleine Zelle geformt worden, bei 40—50° eingedampft, und der bleibende Rückstand unter dem Mikroskope geprüft. War das Wasser ein reines (wie solches natürlich vorkommt) so zeigt der Rückstand wesentlich nur farblose, dendritische, oder scharf ausgeprägte hexagonale Krystalle von kohlensaurem Kalke. Enthält aber das Wasser organische Substanzen in Lösung, so zeigen sich, je nach dem Grade der Verunreinigung, mehr oder weniger unvollkommen ausgebildete gelblich bis röthlich gefärbte, hexagonale oder rhombische Krystalle, bei bedeutenderen Verunreinigungen Zwillingskrystalle, dann Dreiecke mit abgestumpften Winkeln, und endlich Turnkugeln ähnliche Modificationen, theilweise von Fett, theilweise von Pilzkeimen herrührend. Die letzteren wurden in zweifelhaften Fällen in geeigneten feuchten Kammern bis zu weiterer Entwicklung cultivirt. Experimente zeigten, dass weniger als $^1/_{1000}$ von Chloakenflüssigkeit oder von Harn einem Wasser zugesetzt, das Ansehen von dessen Rückstande sehr verändert. (Ber. Chem. Ges. **4.** 860.)

8. Technische Chemie.

Metallurgie.

Friedr. Wimmer, Ueber die *Ferrie-Eisenhohöfen.* Nach Plum ist ein grosser Theil der Brennmaterialersparung beim Ferriehohofen (C.-Bl. 1871. 537) der bedeutenden Erhöhung des Ofens zuzuschreiben, und es wird dazu weniger von den Kreuzmauern beigetragen; die letzteren sind noch darauf berechnet, einem anderen wichtigen Zwecke zu entsprechen, nämlich, dem offenen Hohofen gegenüber das Gewicht der Chargen (Gichtsätze) zu erleichtern; so dass erhöhte Hohöfen selbst in solchen Districten anwendbar erscheinen, wo das Brennmaterial so zarter Beschaffenheit ist, dass es ohne Zerdrückung wohl nicht ein so grosses Gewicht zu tragen vermag. Die neue und absonderliche Construction des Ferrie-Hohofens ist doch mehr zu empfehlen, als es auf den ersten Blick den Anschein hat, und die Vortheile, welche sich davon erwarten lassen, sind wohl werth, weiter in Erwägung gezogen zu werden. Zu der Betrachtung des Beispiels der Cleveland-Eisenhütten übergehend, giebt Plum in Bezug auf die Vergrösserung der Höhe des Hohofens die Ueberlegung anheim, ob der Plan in solcher Ausdehnung bei anderen Localverhältnissen zu verfolgen sein möchte, und dass es der Erfahrung einsichtsvoller Besitzer überlassen bleiben müsse, ob damit so viel Brennmaterial gespart werden könne, als erforderlich sei, um die Verwendung der Kosten für die Erhöhung des Ofens zu rechtfertigen. (B. u. Hüttenm.-Ztg. **30.** 445.)

Brusewitz, theilt *Proben* (Härtungsprobe, Schweissprobe, Rothbruchprobe) und *Analysen* von 14 verschiedenen *Bessemerstahlsorten* mit. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **30.** 448.)

Uhr, Ueber Eisen- und Stahlerzeugung nach Martin's Methode zu Lesjöfors. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **30.** 296.)

Verschmelzen der *Bleierze* und die *Gewinnung* des *Silbers* mittels Zink zu Lautenthal im Harz und auf den Hütten der Eifel. (Oesterr. Zeitschr. **19.** 402. 410.)

Goldreinigung *durch Chlorgas* (C.-Bl. 1870. 238). Dieser Process ist, nachdem er nach und nach mit Erfolg in Australien und England eingeführt worden, jetzt auch in der Münze zu Philadelphia versucht worden. Die Resultate sind sehr günstig. Die Tiegel werden je mit 600—700 Unzen von dem zu reinigenden Golde gefüllt, dann wird das Feuer gesteigert,

bis das Metall geschmolzen ist, während unterdessen die Chlorbereitung aus Chlorwasserstoffsäure und Braunstein beginnt. Sobald nun das Gold geschmolzen ist, werden 2—3 Unzen Borax im geschmolzenen Zustande über die Oberfläche des Goldes ausgegossen. Die Thonröhre, welche bestimmt ist, das Chlor dem geschmolzenen Golde bis auf den Boden zuzuführen, wird nun eingebracht, und der Hahn, welcher das Chlorgas zuleitet, geöffnet. Man hört nun das Gas in dem geschmolzenen Metalle Blasen werfen, was indess ganz ruhig und ohne dass sich Kügelchen über das Gefäss erheben, verläuft. Wenn das Chlor zuerst in das geschmolzene Gold eintritt, sind Dämpfe zu sehen, die aus den Löchern in dem Tiegeldeckel aufsteigen; diese bestehen indess nicht aus Chlorsilber, sondern aus flüchtigen Chloriden von Blei, Antimon etc. Nach längerer oder kürzerer Zeit, den Unreinigkeiten des Goldes entsprechend, hört das Entweichen dieser Dämpfe auf. So lange irgend eine Quantität Silber in dem geschmolzenen Golde vorhanden ist, wird das sämmtliche oder nahezu das sämmtliche Chlor absorbirt, nur sehr wenig entweicht und geht damit für den Process verloren. Es ist ein besonders merkwürdiger Umstand, dass, obgleich beim Zähemachen durch ätzendes Sublimat diese Substanz nur auf die Oberfläche des Goldes gebracht wird, dennoch die ganze Masse desselben durch diesen Process Zähigkeit erlangt. Es erscheint beim Gebrruch des Chlors sehr wesentlich, dass das Gas bis zum Boden hinab wirkt und so die Reinigung gründlich vollendet. Sobald die Operation nahezu beendigt ist, werden Rauchsäulen von dunklerer Farbe beobachtet, als diejenigen, welche beim Anfange zur Erscheinung kamen, und das Ende der Reinigung wird durch eine ganz besondere Flamme oder einen leuchtenden Dunst von einer bräunlich gelben Farbe angezeigt (veranlasst durch das Entweichen des freien Chlors), welche man sehen kann, wenn man den Pflock öffnet, der ein kleines Loch im Deckel des Schmelzgefässes schliesst. Dieses ist indess für sich allein noch nicht als hinreichendes Zeichen zu betrachten; der Process ist nicht eher vollkommen beendigt, bis jene Flamme einem Stücke von einer weissen Thonpfeife oder einer ähnlichen Substanz, auf Augenblicke derselben ausgesetzt, eine ganz eigenthümliche röthlich- oder bräunlichgelbe Farbe verleiht. Wenn diese Erscheinungen beobachtet sind, so wird die Zuführung des Gases abgeschlossen und die Entfernung der Schmelzgefässe vom Feuer bewerkstelligt. Der Tiegel wird nun aus seiner Umhüllung gehoben und bleibt mit seinem Inhalte etwa 7 Stunden lang stehen, bis das Gold völlig erstarrt ist. Das Chlorsilber, welches noch länger flüssig bleibt, wird dann in eiserne Formen ausgegossen. Hiernach kippt man den Tiegel auf einer eisernen Platte um, so dass der noch rothglühende Goldklumpen in der Gestalt eines Kegels aus dem Tiegel fällt; dieser wird dann leicht abgeputzt und noch zischend in eine concentrirte Lösung von gewöhnlichem Kochsalz geworfen, um ihn vom anhängenden Chlorsilber ganz zu befreien. 98% der ursprünglich in Behandlung genommenen Legirung lassen sich auf diese Weise als vollkommen gereinigt ansehen. Die übrigen 2% bleiben mit dem Chlorsilber verbunden, theils in metallischem Zustande, theils in einem Zustande der Verbindung mit Chlor und wahrscheinlich Silber. Um das Chlorsilber von dem beigemengten Gold (welches mechanisch damit gemengt und gleichzeitig ausgestossen ist) zu befreien, wird es in einem mit Borax versehenen Schmelzgefässe unter Zusatz von 8—10% metallischem Silber geschmolzen, ausgegossen und dann bis zu einer Dicke von $^1/_8$ Zoll ausgewalzt. Das Goldchlorid wird in dieser Weise auf Kosten des metallischen Silbers reducirt und Chlorsilber gebildet, während das frei gewordene Gold sich senkt und zu einem Klumpen auf dem Boden des Schmelzgefässes zusammenschmilzt. Bei der metallurgischen Behandlung der edlen Metalle findet immer weniger Verlust statt; der durch den Chlorprocess entstehende ist nur gering und beträgt durchschnittlich 19 Thle. von 10,000 Thln. der behandelten Legirung. Die Feinheit des durch diesen Process geläuterten Goldes variirt von 991—997 in 1000 Thln. und beträgt im grossen Durchschnitte 993,5 Tausendstel oder 23 Karat $3^3/_8$ Grain. Die übrigen $6^1/_2$ Tausendtheile sind Silber; daher stellt sich dieser Process sehr günstig im Vergleich zu jedem anderen jetzt bekannten praktischen Processe der Art; keiner davon giebt weniger Silberverlust als dieser bei der Darstellung des feinen Goldes. (B. u. Hüttenm.-Ztg. **31.** 8.)

Färberei.

A. Spirk, Ueber *Krapp* und *Krapp-Präparate.* (Must.-Ztg. **21.** 2. 13.)

H. Grothe, *Türkischroth mit künstlichem Alizarin.* Schon früher (C.-Bl. 1871. 702) hat Vf. sich dahin ausgesprochen, dass das künstliche Alizarin berufen sei, eine Umwälzung im Kattundrucke herbeizuführen, und jetzt fügt er hinzu, dass diese Umwälzung sich noch viel rascher vollzieht, als man hätte hoffen können. Es wird nicht zu viel gesagt sein, wenn man behauptet, dass das künstliche Alizarin schon jetzt in keiner Druckerei mehr entbehrt werden kann, denn die Annehmlichkeiten, welche die Dampfapplication gegenüber dem alten Färbeverfahren bietet, sind zu gross, und überhaupt war schon lange ein unbefriedigtes Bedürfniss da nach einer echten und billigen Dampffarbe, welche man in Verbindung mit Anilinschwarz oder mit Chromgrün zu ganz echten Dampfartikeln benutzen konnte. Es wird das künstliche Alizarin immer mehr und mehr in dem Maasse, wie es billiger wird,

die Krappfarbestoffe in allen echten Artikeln der Kattundruckeien verdrängen. Aber auch in den Türkischrothfärbereien wird das künstliche Alizarin sehr bald eine grosse Rolle spielen Das Türkischroth wurde bisher ausschliesslich aus Garancin gefärbt. Garancin enthält nur 2—3 p. c. Alizarin, daneben eben so viel Purpurin und andere unechte gelbe und braune Farbstoffe. Fertiges Türkischroth enthält aber als Pigment gar kein Purpurin etc., sondern ausschliesslich Alizarin in Verbindung mit Thonerde und Fettsäure. Alle die übrigen unechten Farbstoffe des Garancins sind deshalb unnöthiger, den Färbeprocess hindernder Ballast, der durch langwierige und kostspielige Manipulationen wieder von dem Garne entfernt werden muss, was naturgemäss auch nicht ohne erhebliche Verluste an gutem Farbstoffe geschehen kann. Dieser ganze Ballast und die damit verbundene Arbeit wird vermieden bei Anwendung des künstlichen Alizarins, denn dieses Product wird fast chemisch rein in den Handel gebracht und liefert daher gleich beim ersten Auffärben auf die Oelbeize eine reine rothe Farbe, die nach einem gelinden Aviviren in schwacher Seifenlösung einen wahrhaft prachtvollen Glanz zeigt und weitaus der nach dem alten Verfahren mit Garancin dargestellten vorzuziehen ist. Der Vortheil, den also das künstliche Alizarin der Türkischrothfärberei bieten muss, ist handgreiflich, und die Ersparniss an Arbeitslohn, Kohlen, Seife, Alkali und Chlorkalk wird von Sachverständigen auf 20—25% der Gesammtfärbekosten taxirt, vorausgesetzt natürlich, dass das künstliche Alizarin zur stricten Parität des Garancinpreises verkauft würde, was freilich einstweilen noch nicht der Fall ist. Aber es kann nicht wohl mehr bezweifelt werden, dass das künstliche Alizarin in der Zukunft den Krapp und das Garancin vollkommen verdrängen wird. Freilich ist dies eine grosse Aufgabe, denn der Krapp bildet den bedeutendsten aller Farbstoffe und die Massen, die davon verwendet werden, sind ganz ausserordentlich grosse. Roscoe schätzt (C.-Bl. 1870. 624) die jährliche Production an Krapp auf 950,000 Ctr. Man nimmt allgemein an, dass der Krapp nur 1% Alizarin enthält. Obige 950,000 Ctr. würden also vertreten sein durch 475,000 K. künstliches Alizarin. Es fragt sich, ob dafür das Rohproduct, das Anthracen, zu beschaffen ist. Nach den Untersuchungen von E. Kopp enthält der Theer eben so viel Anthracen wie er Benzol enthält, und kommt die praktische Arbeit auch nur dahin, die Hälfte dieser thatsächlich im Theer enthaltenen Menge Anthracens darzustellen, so ist das mehr, als zu der grossen, oben bezeichneten Aufgabe nöthig ist. Vf. hält sich für berechtigt, zu glauben, dass dieses nächste Ziel sehr bald erreicht sein wird. (Must.-Ztg. **21.** 3.)

Kautschuk-Oel-Druckfarben, vom deutschen Färber-Consum-Vereine in Nürnberg. Diese Farben haben sich seit längerer Zeit bereits eine Stellung für die Praxis gesichert. Sie werden mit dem feinsten Kautschukfirniss ($^5/_6$ besten Leinöls und $^1/_6$ Kautschuks) bereitet und 3—6 Mal gut abgerieben. Dadurch erhalten diese Farben schon einen Vorzug vor den gewöhnlichen Farben mit Leinölfirniss, welche oft nicht genügend abgerieben sind, weil dadurch die Deckkraft und Ausgiebigkeit dieser Farben wesentlich gesteigert wird, mögen sie aufgedruckt werden auf welchen Stoff nur immer. Die Kautschuk-Oel-Druckfarben zeichnen sich nicht nur durch momentane Schönheit kurz nach dem Drucken in frischem Zustande aus, sondern bewahren vermöge des Kautschukzusatzes für immer ihre Lebhaftigkeit in aufgedrucktem Zustande, ebenso wie diese Farben ihre Druckfähigkeit nicht verlieren nach längerem Stehenbleiben. Die Preise dieser Farben, welche der deutsche Färber-Consum-Verein in Nürnberg stets vorräthig hält, sind für die Mitglieder des Vereins: Patentgrün, bläulich oder gelblich, per Pfund = $^1/_2$ Kilogrm. 10 Sgr.; — Orange 8 Sgr.; — Blau $8^1/_2$ Sgr.; — Gelb 9 Sgr.; — Zinnober $27^1/_2$ Sgr.; — Violett 15 Sgr.; — Weiss $5^1/_2$ Sgr.; Solchen Preisen gegenüber möchte sich eine Selbstbereitung dieser Farben durch den Consumenten kaum verlohnen. Alle übrigen Farben und Nüancen werden ebenfalls angefertigt. Der Versand geschieht in Quanten von 3 Pfund an in Blechbüchsen. (Must.-Ztg. **21.** 6.)

Ferd. Springmühl, Ueber das *Färben des Leders mit Theerfarbstoffen.* Fast alle Anilinfarben sind in ausgezeichneter Weise zur Erzielung schöner Farben für Leder brauchbar. Dennoch ist im Allgemeinen bis jetzt diese Anwendung im Vergleich zu den Holzfarben sehr gering und es steht zu erwarten, dass erst in der Zukunft den Anilinfarben auch in der Lederfärberei der gebührende Platz angewiesen wird. Nachdem das Leder, welches für zarte und helle Farben besonders ausgesucht wird, durch Wasser vom adhärirenden Alaun sorgfältig befreit und durch Eigelb eingefettet ist, wird es auf einer glatten, etwas schräg stehenden hölzernen Tafel ausgearbeitet, so dass alle Theile des feuchten Leders ganz eng an der Platte haften. Darauf wird mit einer Bürste, wenn erforderlich, zuerst die Beize und alsdann die Lösung des Farbstoffes in Wasser aufgetragen. Freie Säuren und Alkalien sind bei den Anilinfarben, wie ja beim Färben des Leders überhaupt, als Beizen ganz ausgeschlossen und sorgfältig zu vermeiden, neutrale Salze hingegen hier und da zu empfehlen. Durch selbst sehr geringe Mengen Säure reisst Leder wie Papier, durch Laugen wird es spröde und brüchig. Von Beizmitteln dürften chromsaures Kali, Alaun (jedoch nur sehr verdünnt) und besonders die Ammoniaksalze bei den Theerfarben in Anwendung kommen. In Bezug auf die Nothwendigkeit oder Nützlichkeit des Beizens ist die Güte des Leders, seine Dicke und Gleichmässigkeit von grossem Einflusse, wie überhaupt die verschiedenen Eigen-

schaften desselben das Gelingen des Färbeprocesses oftmals bedingen. Die französischen Lammfelle sind wohl die besten. Hierauf führt Vf. die einzelnen Farben besonders auf. (Must.-Ztg. 21. 7. 18.)

Ueber die Abietinsäure,

von

RICH. MALY.

Nach der kurzen Mittheilung STRECKER's (C.-Bl. 1869. 523), hat der Vf. obwohl Letzterer keine weiteren Versuche über obigen Gegenstand angestellt hat, eine lange Reihe sorgfältiger Analysen unternommen, um die Abwehr seinerseits belegreicher führen zu können. Mit diesen Versuchen, welche im Sommer 1869 angestellt wurden, will M. seine Arbeit abschliessen. Sie werden genügen, zu zeigen, dass er Recht hatte, eine Säure $C_{20}H_{30}O_2$ (Sylvinsäure) nicht als die Hauptmasse des krystallisirenden Theiles vom Colophonium anzusehen.

Zur Orientirung sei erwähnt, dass mehrere ältere Chemiker im Colophonium eine Säure $C_{20}H_{30}O_2$ (Sylvinsäure) annahmen, dass aber die Zusammensetzung weit besser auf $C_{44}H_{64}O_5$ stimmte, sowohl für die Säure selbst, als auch für Salze und einige andere Derivate. Diese Säure hat der Vf. als Abietinsäure bezeichnet. Auf Grund einer Untersuchung des französischen Gallipot von J. DUVERNOY (C.-Bl. 1869. 522), welcher in diesem, vom gewöhnlichen Colophonium aber ganz verschiedenen, Materiale eine Säure $C_{20}H_{30}O_2$ zu finden angab, meinte STRECKER, die Chemie dieser Harzsäuren vereinfachen zu können.

Nichts desto weniger ist im Colophonium eine Säure von anderer Zusammensetzung und höherem Molecüle als $C_{20}H_{30}O_2$, wie der Vf. dies schon in seiner ersten Abhandlung im Jahre 1862 angegeben hatte, enthalten, und diese macht bestimmt die Hauptmasse aus. Ausserdem ist aber darin in kleiner Menge noch eine zweite Säure von anderer Elementarzusammensetzung und anderem Schmelzpunkte enthalten, wie er in letzterer Zeit gefunden hat, so dass die Chemie dieser Harze nicht, wie STRECKER meint, einfacher, sondern im Gegentheile weit complicirter sich gestaltet, als bisher angenommen war.

Eine Verschiedenheit der Krystallisationen aus Colophonium zeigt dies. Vf. kommt deshalb noch einmal auf die Verarbeitung des Materials zurück, wobei man zweckmässig so verfährt. Das helle grobgestossene Colophonium wird ein paar Tage lang unter Umrühren mit schwachem Weingeiste digerirt, der Alkohol vom krystallinisch und fast weiss gewordenen Brei abgegossen und dieser in der Presse ausgepresst. Ist der Rückstand nicht weiss, so kann dies durch neues Anrühren und zweites Abpressen sicher erreicht werden. Man löst nun eine grössere Quantität des Presskuchens in stärkerem heissen Weingeiste und lässt bei gewöhnlicher Temperatur oder im Keller einige Zeit stehen. Man bekommt eine weisse Krystallkruste, die sich langsam vermehrt und die als Krystallisation I im Folgenden bezeichnet wird. Die Mutterlauge davon in Eis gestellt erstarrt in der Regel bald zu einem Brei lockerer weisser Blättchen, Krystallisation II. Sie macht die Hauptmasse aus und entspricht der Abietinsäure. Die beiden Krystallisationen sind wenigstens in Bezug auf Schmelzpunkt und Zusammensetzung der Salze etwas verschieden, wenngleich sonst in den meisten Eigenschaften ungemein ähnlich. Gerade diese kleinen Verschiedenheiten machen die Aufklärung hier vorzüglich schwierig, und so weit ihn neue Verbrennungen belehren, findet Vf., dass diese erste Krystallisation, namentlich wenn sie recht klein ausfällt, sich in der Zusammensetzung sehr an $C_{20}H_{30}O_2$ anschliesst, während für die Hauptmasse die Verbrennungen und namentlich auch Salzanalysen die von ihm schon früher angegebene Zusammensetzung $C_{44}H_{64}O_5$ wieder bestätigen.

Was nun die Schmelzpunkte anlangt, so liegt darin die eine Schwierigkeit, klar zu diagnosticiren. Immer findet man die Substanz erst langsam zusammensintern, die Kryställchen kleben zu einer zähen Masse zusammen und erst bei weiterer Temperatursteigerung tritt Flüssigwerden ein. Nimmt man dieses letzte Stadium als den

eigentlichen Schmelzpunkt, so ist dieser bei einem neuen Versuche, falls man rascher oder langsamer erhitzt, doch wieder etwas verrückt. Die einmal geschmolzene Probe ist zur Schmelzpunktbestimmung gar nicht zu gebrauchen. Trotzdem nun genaue Temperaturangaben für den Schmelzpunkt nicht zu machen sind, so ist es hingegen doch leicht, bei möglichst gleichförmiger Ausführung (es wurden in ein Paraffinbad eingesenkte und an das Thermometer gebundene Glasröhrchen benutzt) zu constatiren, dass die erst auskrystallisirenden Partien einen ausgesprochen höheren Schmelzpunkt haben, als die späteren.

Eine zweite Schwierigkeit in der Untersuchung der Harzsäuren des Colophoniums, welche von allen Chemikern übersehen oder doch nicht erwähnt wurde, ist deren Eigenschaft, im freien Zustande als krystallisirte Säure so wie in Form von Salzen Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen. So z. B. nahmen 0,2175 Grm. Säure von Krystallisation II nach längerem Stehen über Schwefelsäure beim Trocknen zwischen 80 und 100° C. in einigen Stunden um 5,3 Mgrm. an Gewicht zu. Ein anderes Mal nahmen 0,595 Grm. Säure nach dem Trocknen im Wasserstrome bei 90° bei darauf folgendem Darüberleiten von trockener Luft und in derselben Temperatur binnen etlichen Stunden um 6 Mgrm. zu. Dieselbe Eigenschaft beobachtete Vf. bei mehreren Salzen, namentlich Barytsalzen. Selbst ohne Temperaturerhöhung tritt etwas Aehnliches in langen Zeiträumen ein, und dies ist wahrscheinlich die Ursache, warum Abietinsäurepräparate nach längerem Aufbewahren sich gelb färben.

Da die Sauerstoffaufnahme nicht unbeträchtlich ist, so sieht man wohl ein, welche unangenehme Schwierigkeit dies für die Analyse abgiebt in einem Falle, wo wegen hoher Zusammensetzung kleinere Fehler leicht irre führen können.

Ueber einige Salze ist Folgendes nachzutragen.

Alkalien. — Salze der Alkalien konnten nie in einer analysirbaren Form gewonnen werden. Wurde in verdünnte weingeistige Kalilauge in der Wärme die Säure eingetragen, so blieb nach dem Abkühlen eine weisse weiche Masse, fast schmierig, die keine Spur eines Krystallisationsbestrebens zeigte und zwischen Papier sich auch nicht trocknen liess. Wurde sie in Wasser gelöst, statt in Weingeist, so wiederholte sich dasselbe, und es blieb ein gleicher kaliseifenartiger Rückstand. Versetzt man die klare wässrige Lösung des abietinsauren Kalis mit salpetersaurem Natron, so entsteht ein schneeweisser flockiger schwimmender Niederschlag, der ein Natronsalz ist. Dies löst sich in Wasser und wird daraus durch starke Salzlösungen und selbst kohlensaures Natron so vollständig ausgefällt, dass das Filtrat auf Säurezusatz kaum opalisirend wird.

In gleicher Art kann man direct ein Natronsalz darstellen durch Auflösen der Säure in Natronlauge und Aussalzen mit Natronsalpeter. Solche Niederschläge wurden nach sorgfältigem Waschen benutzt, um durch Austausch viele der analysirten Salze zu gewinnen.*

Silbersalze hat Vf. von zahlreichen Darstellungen analysirt und dabei folgende Silbergehalte bekommen:

	p. c. Silber	Bemerkung
1.	24,66	Von Säure der Krystallisation I, durch Fällen der wässerigen Natronsalzlösung mit Silbersalpeter, getrocknet zwischen 80 und 100°.
2.	25,05	Dargestellt wie 1. Im Vacuum getrocknet.
3.	24,44	Von der Säure der Krystallisation II; dargestellt wie 1. Ueber Schwefels. getrocknet.
4.	24,23	
5.	24,68	Säure der Krystallisation II. Dargestellt durch Versetzen der alkoholischen Säurelösung mit Silbersalpeter u. Fällen mit NH_3. Ueber Schwefels. getrocknet.
6.	25,20	Aus den selbst gesammelten griesigen Ausschwitzungen an Fichtenstämmen. Dargestellt wie das vorige. Bei 100° getrocknet.
7.	24,78	Säure der Krystallisation II. Dargestellt wie 5.
8.	24,32	Wie 7, im Vacuum getrocknet.
9.	24,90	Von einer dritten Krystallisation. Aus Natronsalz. Violet gefärbt. Bei 85° getrocknet.
10.	24,25	Aus Krystallisation I, wie 5 dargestellt.
11.	24,17	

*) Die vollständige Unkrystallisirbarkeit der Salze der Alkalien und die von Duvernoy angegebene Eigenschaft der Säure aus Gallipot, ein in grossen schönen Blättchen krystallisirendes Natronsalz zu geben, beweisen die Verschiedenheit des Materials genügend.

Das Mittel dieser 11 Silberbestimmungen, von denen jede fast von einer anderen Darstellung ihr Material hat, und die in Bezug auf den Umstand, dass sie bei zu langem Trocknen wegen Sauerstoffaufnahme einer besonderen Fehlerquelle unterliegen, nicht sehr von einanper differiren, ist 24,42 (nur einmal fand Vf. im Silbersalze einer ersten Krystallisation 25,22 p. c.); der Silbergehalt für abietinsaures Silber berechnet sich zu 24,37 p. c. Also die Zusammensetzung ist jene, die Vf. früher schon angegeben hat und die auf die Abietinsäure von der Zusammensetzung $\Theta_{44}H_{64}\Theta_5$, nicht aber auf das Salz von $\Theta_{20}H_{30}\Theta_2$, wie Strecker behauptet; denn dieses verlangt 26,40 p. c. Ag. Es wäre ein sehr merkwürdiger Zufall, dass man bei aller Modificirung der Gewinnung immer um 2 p. c. Silber zu wenig findet. Vf. hat absichtlich das Silbersalz wiederholt analysirt, weil bei demselben die grösste procentische Differenz zwischen den obigen beiden Formeln stattfindet, und daher die angeführten Belege eben so unwiderleglich für seine alte Abietinsäureformel sprechen, als sie die Unrichtigkeit der Strecker'schen Behauptung erweisen.

Bariumbestimmungen. — Auch die Bariumbestimmungen sind geeignet, zwischen den Formeln $\Theta_{44}H_{62}Ba_2\Theta_5$ und $\Theta_{20}H_{29}Ba\Theta_2$ zu entscheiden; die folgenden zahlreichen stimmen weniger gut als die Silbersalze unter einander und mit der Berechnung für $\Theta_{44}H_{62}Ba_2\Theta_5$ überein, aber eben so wie oben noch weniger mit Strecker's Formel.

	p. c. Barium	Bemerkung
1.	16,23	Krystallisation II. Aus dem Natronsalze mit BaCl; bei 90° getrocknet.
2.	16,42	Dasselbe. Im Vacuum getrocknet.
3.	16,19	Dasselbe. Bei 120° getrocknet.
4.	16,41	Dasselbe. Es wurde nach dem Waschen mit Alkohol in Aether gelöst, von ein paar Flocken filtrirt und eingedunstet. Weisse Masse; 4 bei 100, 5 im Vacuum, 6 bei 80° getrocknet*.
5.	16,17	
6.	16,29	
7.	17,60	Krystallisation II; durch Lösen in NH_3 und Fällen mit BaCl.
8.	17,27	
9.	17,65	Krystallisation I; dargestellt wie 4 bis 6.
10.	17,27	
11.	17,48	Krystallisation I; aus dem Natriumsalze, von drei verschiedenen Fällungen.
12.	17,62	
13.	17,17	
14.	16,06	Von einer kleinen dritten Krystallisation, die durch Wasserzusatz zur Mutterlauge von II erhalten wurde. Aus dem Natriumsalze, im Vacuum, dann bei 100° getrocknet.
15.	16,05	

Abietinsaures Barium will: 16,98 p. c. Ba — Sylvinsaures Barium will: 18,54 p. c. Ba.

Bei den Bariumsalzen war es unverkennbar, dass, wenn man die fractionirten Krystallisationen separirt dazu verwendet, der Bariumgehalt von der ersten zur zweiten und eventuellen dritten um etwas sinkt. Ferner war der Bariumgehalt grösser, wenn das Salz aus der ammoniakalischen, als wenn es aus der Natronsalzlösung gefällt wurde; da im ersteren Falle wohl freies Ammoniak, im letzteren aber kein freies Natron vorhanden sein konnte, so hält Vf. die letzteren für richtiger. Von allen 15 Bestimmungen erreichen nur ein Paar (von der ersten Fraction herrührend) die Mitte von 16,98 p. c. Ba (Abietinsäure) und 18,54 p. c. Ba (Sylvinsäure).

Zinkbestimmungen. — Durch Fällung von abietinsaurem Natron mit Zinkvitriol erhaltenes Zinksalz gab bei der Analyse 11,02 p. c. Zinkoxyd. $\Theta_{44}H_{62}Zn_2\Theta_5$ verlangt 11,02 p. c., $\Theta_{20}H_{29}Zn\Theta_2$ verlangt 12,14 p. c. $Zn\Theta$. Auch dies scheint für die Strecker'sche Formel nicht zu sprechen. Bei dieser Gelegenheit sei noch auf folgendes Verhalten des Zinksalzes hingewiesen. Das Zink- wie auch das Silber- und andere Metallsalze der Abietinsäure lösen sich besonders leicht in Aether, aber nicht in Alkohol. Indem man durch Lösen des Zinksalzes in Aether, Fällen mit Alkohol und Fortsetzung dieses Verfahrens die Constanz in der Zusammensetzung prüfen wollte, zeigte sich, dass der Alkohol das Zinksalz zerlegt und demselben immer mehr Säure entzieht. So gab das oben analysirte Zinksalz mit dem theoretischen Zinkgehalte von 11,02 p. c. nach einmaliger Fällung mit Alkohol aus der ätherischen Lösung 14,84 und 14,79 p. c. Zinkoxyd und nach zweimaliger Wiederholung dieses Verfahrens 17,11 p. c. Es erinnert diess Verhalten an die zerlegende und ätherificirende Wirkung des Alkohols, welche Kraut und Prinzhorn bei Zink-Quecksilber- und anderen Salzen der fetten Säuren beobachteten.

---

* Nach mehrwöchentlichem Stehen wurde in dem Präparate nur 15,98 p. c. Ba gefunden, wegen Sauerstoffaufnahme.

Das Vorstehende ist das analytische Material, über das der Vf. noch verfügt. und das ihm genügend erscheint, seine früheren Angaben im Wesentlichen zu bestätigen. Er hat sich vorzüglich auf Atomgewichts-Bestimmungen beschränkt, da diese besser als Verbrennungen, wegen der grösseren Differenzen in der procentischen Zusammensetzung, die streitig gewesenen Formeln entscheiden konnten. Dabei will er nicht leugnen, ja er glaubt, wie Eingangs bemerkt, sogar, dass ein kleiner Theil der Colophoniumsäure, der in der ersten Fraction auskrystallisirt, eine andere Zusammensetzung hat und vielleicht $C_{20}H_{30}O_2$ ist. Jedenfalls ist diese Menge aber recht klein, wie aus den Silbersalzanalysen hervorgeht.

Vf. ist weit entfernt zu glauben, dass die Kenntniss über diesen Gegenstand schon genügend vorgeschritten ist, und er würde sehr wünschen, dass andere Chemiker sich desselben gelegentlich annehmen möchten; nur sein Arbeitstheil schliesst mit diesen Zeilen ab. (Ann. Ch. Pharm. **161**. 115.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Farbenbestimmungen von Dr. Stammer. Ueber das C.-Bl. 1871. 769 bereits erwähnte Farbenmaass geht uns folgende ausführliche Mittheilung zu: Wenn auch naturgemäss der Farbe der Zuckerfabricationsproducte ihrer Zusammensetzung gegenüber nur eine untergeordnete Wichtigkeit zugesprochen werden kann, so sind doch Farbenvergleiche und Farbenschätzungen so häufig und so nothwendig, dass man sie wohl nur deshalb noch nicht durch Farbenmessungen ersetzt hat, weil es bisher an einem allgemein annehmbaren Mittel hierzu fehlte. Ein grosser Theil der eigentlichen Reinigungsarbeit in der Zuckerfabrication lässt sich auf die Umwandlung eines dunkelgefärbten in ein mehr oder weniger farbloses Product zurückführen oder ist wenigstens von dieser Umwandlung unzertrennlich; ausserdem beruht unser Urtheil über den verhältnissmässigen Werth der Arbeit in gewissen Fabricationsstadien auf dem Vergleich der Farbe, und für die Werthschätzung der Knochenkohle ist noch immer ihre Entfärbungskraft entscheidend — kurz die Umstände, welche seit Jahren die Bemühungen nach Auffindung eines practischen Farbenmessungsinstrumentes veranlassten, haben an Gewicht eher gewonnen, als verloren, trotzdem man beim Handel mit Zucker der Farbe kein entscheidendes Gewicht mehr beilegt. Besonders bei der Beurtheilung der Gesammtarbeit bis zur Füllmasse, oder auch der Filtration allein bildet die Feststellung der Farbe entweder des Endproductes allein, oder die gleichzeitige der unfiltrirten und filtrirten Säfte (an richtig entnommenen Durchschnitten) ein sehr wesentliches Moment; allerdings darf diese Feststellung nicht in der blossen Beurtheilung nach dem Augenschein bestehen, sondern sie muss, zur Vermeidung grober Irrthümer durch wirkliche Farbenmessung vorgenommen werden.

Das vom Vf. vor einer Reihe von Jahren empfohlene Chromoskop (Jahresbericht für Zuckerfabrication 1. 2. S. 323 ff.) erfüllte den beabsichtigten Zweck in zufriedenstellender Weise und ist von den Chemikern vieler Zuckerfabriken mit Erfolg benutzt worden. Wenn die Bestimmungen mit demselben vielleicht hier und da der äussersten Schärfe entbehrten, welche man gewohnt ist, von den Angaben des Polarisationsinstrumentes zu erwarten, so war doch die Genauigkeit für die zu erzielenden praktischen Zwecke unzweifelhaft vollkommen genügend und die Feststellung der Farbe in einer für alle Instrumente gleichwerthigen und daher vergleichbaren Zahl war ein Vorzug, dessen sich kein anderes der bisher vorgeschlagenen oder empfohlenen Farbenmessungsinstrumente erfreut.

Trotz der guten Eigenschaften des Chromoskopes war ich doch in den letzten Jahren bemüht, dasselbe durch ein brauchbares Instrument zu ersetzen, indem sich im Laufe der Zeit einige Uebelstände herausstellten, welche die allgemeinere Anwendung des nützlichen Apparates behinderten. Unter diesen ist der allerdings hohe Preis desselben wohl der hauptsächlichste. Begründet in der Annahme der horizontale Beobachtungsröhre von veränderlicher Länge und der dadurch bedingten Gestalt des Apparates, war der hohe Herstellungspreis nur durch eine wesentliche Abänderung der Beobachtungsweise zu umgehen. Ausserdem hatte die Anwendung einer normalen Messflüssigkeit, so sehr die Leichtigkeit und Sicherheit ihrer Darstellung bestechen musste, doch auch ihre misslichen Seiten. Die Farbe derselben war zwar in gewissen Grenzen hinreichend constant, nöthigte aber dennoch zur zeitweisen Controlle durch Vergleich mit einem Normalglase und machte somit die Unabhängigkeit des Instrumentes von diesem letzteren wenigstens theilweise illusorisch. Ferner trübte sich die Farbeflüssigkeit oder das Verschlussglas nach längerer Zeit und zwang so zu einer öftern störenden Reinigung des Instrumentes. Dieses sind die wichtigsten Uebelstände, welche sich bei fleissiger Benutzung desselben herausstellten, und welche zu beseitigen mir endlich gelungen ist.

Das neue Instrument, dem Vf. den Namen „*Farbenmaass*“ beigelegt habe, unterscheidet sich sehr erheblich von dem alten Chromoskope; es ist schon oben angedeutet, dass die horizontale Beobachtungsröhre durch eine verticale, die somit einerseits offen bleiben konnte, ersetzt ist. Damit war allerdings die Anwendung einer Normalfarbelösung von vornherein ausgeschlossen; als Vergleichsobject hat Vf. ein gefärbtes Glas gewählt, welches allen praktischen Anforderungen entspricht, wie durch zahlreiche Versuche festgestellt ist. Es ist dem Vf. so zunächst gelungen, das Farbemaass zu etwa der Hälfte des früheren Preises herzustellen und demselben die allgemeinere Anwendbarkeit zu sichern. Ohne hier die Art näher zu beschreiben, wie die Schwierigkeit überwunden wurde, welche die Construction eines Intrumentes bot, dass die Farben von sehr verschieden gefärbten Producten, von der hellsten Deckkläre bis zur dunkelsten Melasse nicht nur zu vergleichen, sondern durch bestimmte Zahlen festzustellen, dienen sollte, will Vf. nur erwähnen, dass die Wahl des geeigneten Glases, als Vergleichsfarbe, Anfangs fast unausführbar erschien. Es soll dieselbe nicht allein in ihrer eigentlichen Färbung derjenigen der meisten Fabrikproducte genau entsprechen, um bei den nicht in allzu abnormer Weise davon abweichenden wenigstens einen genügenden Vergleich zulassen, sondern sie muss dabei auch von derjenigen Dunkelheit sein, bei welcher die Vergleichung am sichersten geschehen kann, und mit welcher sowohl die hellsten, wie die dunkelsten Producte gemessen werden können. Es ist ferner selbstverständlich, dass auch die Gläser für alle Instrumente genau gleiche Farbe haben müssen.

Dass diese Bedingungen erfüllt sind, wird die Benutzung des Instrumentes zeigen; ein hinreichender Vorrath sorgfältigst ausgewählten Glases steht zur Verfügung, aus welchem jedes Instrument vier Farbegläser erhält. Je zwei derselben bilden zusammen die mit 100 bezeichnete Normalfarbe, während man für besonders helle Flüssigkeiten ein einzelnes, für dunklere drei oder vier Gläser anwenden kann, die dann die Farben 50, 150 und 200 darstellen. Dabei ist die Einrichtung des Instrumentes eine solche, dass es sich auf's leichteste auseinandernehmen und reinigen lässt, ja es genügt für regelmässige Anwendung einfaches Ausspülen mit Wasser oder mit der betreffenden Flüssigkeit. Jede Messung ist in kürzester Zeit beendigt, die Handhabung, wie Vf. nach vielfacher Erfahrung versichern kann, eine äusserst praktische, rasche und einfache. Die Rechnung, durch eine der Gebrauchsanweisung beigegebene Tabelle abgekürzt, kann nach Belieben für eine bestimmte Dichte oder für einen bestimmten Zuckergehalt ausgeführt und die die Farbe ausdrückende Zahl für diese angegeben werden.

Gegenüber den anderweiten bisher in Vorschlag, aber für Zuckerfabriken nur in sehr beschränkte Anwendung gekommenen Farbenmessungsinstrumenten will Vf. hier nicht die Einzelheiten bezeichnen, die bei den seinigen „neu und eigenthümlich“, und die, welche anderen entlehnt sind, aber er kann die Ansicht nicht verhehlen, dass nur das seinige eine allgemeinere Anwendung für alle vorkommenden Bedürfnisse der Fabrikpraxis, so wie einen Vergleich der Angaben der verschiedenen Instrumente unter sich gestattet. Die übrigen Instrumente konnten entweder nur zur Bestimmung der Entfärbungskraft der Knochenkohle, oder zu einer beschränkten Anzahl von Farbenvergleichen, ohne sichere Constanz des Vergleichsmaasses dienen, ausserdem untersagt deren Preis jede grössere Verbreitung, welcher auch die Art der Beobachtung überhaupt entgegensteht. Es gilt dies ganz besonders von dem Dubosq'schen Instrumente, wie es von Commerson beschrieben worden ist (Jahresbricht für Zuckerfabrication VIII., S. 272).

Nach der Meinung Einiger sollen sich grüne oder graugrüne Farben leichter und sicherer vergleichen lassen als gelbe. Vf. hat dies bei zahlreichen Beobachtungen und Vergleichen gar nicht bestätigt gefunden, will aber doch für diejenigen, welche die grüne Farbe vorziehen sollten, bemerken, dass man hierzu nur ein passend blau gefärbtes Stück Glasscheibe zwischen das Auge und das Instrument zu bringen braucht, um je nach der gewählten Schattirung dieses Glases grüne oder graugrüne Farben zum Vergleich zu erhalten.

Indem Vf. anführt, dass er den Verkauf seines Farbenmaasses Herrn E. Sleinkraus in Berlin (Charlottenstrasse 4) übergeben hat, lässt er hier einige Beispiele aus der Praxis folgen, um zu zeigen, in welcher Form sich die Farbenmessungen darstellen.

1. Farbe eines Rohzuckers. 26,048 Grm. zu 200 C.-C. gelöst, ergaben am Farbenmaass, und nach der Tabelle die Farbe 5,0. Dieselbe Lösung zeigte eine Polarisation des Zuckers von 95 p. c., entsprechend einem Zuckergehalte der Lösung von 11,8 p. c. Auf 100 Zucker ist also die Farbe 42,4.

2. Farbe der Füllmasse. Bei der Rohzuckerfabrication bildet bekanntlich die Bestimmung der Füllmasse nach Gewicht und Zuckergehalt die Grundlage für die Berechnung der Auslieferung. Bestimmt man noch die Farbe des Durchschnittsmusters, so wird das Urtheil über die Qualität der Arbeit vervollständigt und der Vergleich zwischen verschiedenen Zeiten und Fabriken ermöglicht. Die Lösung von 26,048 Grm. zu 200 C.-C. ergab z. B. die Farbe 1,31. Aus der Polarisation folgte der Zuckergehalt dieser Lösung zu 10 p. c., derjenige der Füllmasse zu 80 p. c. Hiernach betrug die Farbe der Füllmasse für 100 Thle. Zucker 13 etc.

3. Entfärbung während der Filtration des Dünnsaftes. Ein Durchschnittsmuster des unfiltrirten Dünnsaftes wog kalt 12 p. c. und polarisirte 10 p. c. Farbe, nach directer Ablesung der Tabelle 8,33.

Das entsprechende Durchschnittsmuster des filtrirten Dünnsaftes wog kalt 10,5 p. c., polarisirte 9,1 p. c. und zeigte Farbe 1,11. Berechnet man diese Farbe auf gleiche Schwere mit dem unfiltrir-

ten Dünnsafte: so findet man 1,27. Hiernach betrug die bewirkte Entfärbung 84,7 p. c. der ursprünglichen Farbe. Rechnet man nach gleichem Zuckergehalte, so findet man 85,3 p. c., also nahezu dasselbe; letzteres ist natürlich richtiger, erfordert aber genaue Zuckerbestimmung.

4. Entfärbung, wie sie während der Filtration des Dicksaftes erzielt wurde.

Dicksaft vor der Filtration 51 p. c.; Farbe nach dem Vermischen mit dem gleichen Volumen Wasser 5,0, also für den Dicksaft selbst 10. Filtrirter Dicksaft 47 p. c. schwer, Farbe der auf doppeltes Volumen gebrachten Flüssigkeit 2,17, also des Dicksaftes 4,34, auf 51 p. c. reducirt 4,72, mithin Entfärbung 10—4,72 = 5,28 oder 52,8 p. c.

5. Entfärbungskraft eines Musters Knochenkohle. Da es bei der Bestimmung derselben auf das Verhältniss zwischen Kohle und Zuckerlösung, auf Temperatur und Zeit, ja auf die Natur des zum Versuche benutzten Productes wesentlich ankommt, so ist nur eine vergleichsweise Feststellung der Entfärbungskraft des Musters mit derjenigen einer Knochenkohle von bekannter Güte möglich.

Die Farbe einer Lösung irgend eines Rohzuckers oder eines der Fabrication entnommenen Saftes sei zu 12 gefunden worden bei einer Schwere von 15 p. c. Gleiche Mengen der zu vergleichenden Kohlen seien mit gleichen Quantitäten dieser Lösung in gleicher Weise gleich lange erhitzt worden, und haben nach dem Abkühlen, Filtriren und Reduciren auf dieselbe Schwere von 15 p. c. als Farben ergeben: bei der Vergleichskohle 1,5, bei dem zu prüfenden Muster 3,5. Hiernach wäre die Entfärbungskraft der ersteren 15—1,5 oder 90 p. c., für die letztere 15—3,5 oder 76,6. Diese letztere ist also nur 85 p. c. von jener. (Vom Vf. mitgetheilt.)

Technische Notizen.

Entfernung der Hefe aus den Weinfässern. Um die Weinhefe aus dem Weinfasse zu entfernen, ohne den Wein abzuziehen, verfährt Deldevez in Clermont-Ferrand in umgekehrter Weise als es bisher geschah. Man liess nämlich bisher den Wein aus dem Fasse ablaufen, den Satz und die Hefe dagegen im Fasse zurückbleiben; Deldevez entfernt den Bodensatz allein und lässt den Wein darin. Dies geschieht einfach durch ein an der untersten Daube des Fasses angebrachtes Gefäss, ein kleines Fässchen oder Tönnchen, welches mit dem grossen Fasse durch ein Rohr verbunden ist, dass sich durch einen Hahn absperren lässt, und welches einen zweiten Hahn hat, um es nach aussen zu entleeren. Wenn die Verbindungsröhre offen ist, sammelt sich die Hefe aus dem Fasse in dem anhängenden Gefässe, als der tiefsten Stelle des Fasses. Will man von Zeit zu Zeit die Hefe entfernen, so schliesst man die Verbindungsröhre durch den Hahn ab und leert das Fässchen. Dabei wird der Wein im grossen Fasse nicht bewegt. Schliesst man hierauf den äusseren Hahn des Fässchens wieder und öffnet allmälig den Hahn der Verbindungsröhre, so zieht auch der Satz im grossen Fasse, ohne dass der Wein aufgerührt wird, sich langsam in das untere Gefäss, und die Reinigung des Weines von der Hefe geschieht daher ohne Mühe und ohne Nachtheil für den Wein. (Polyt. C.-Bl. **25.** 1577.)

Ausgefällte Collodionwolle. Untersuchungen über die Collodionwolle von Camuzet, H. Vogel und van Monckhoven haben gezeigt, dass jedes Collodion grössere oder geringere Antheile von einer noch nicht näher bestimmten (nach Vogel schmierigen, bräunlichen, bitterschmeckenden, wahrscheinlich nitrirten) Substanz enthält, welche, da sie in Wasser löslich ist, in das Silberbad übergeht und dieses verunreinigt. Die Gegenwart dieser Substanz scheint auch das Rothwerden jodirter Collodien, d. h. die Zersetzung der Jodmetalle, resp. die Ausscheidung von freiem Jod zu veranlassen. Aus ihrer Auflösung durch Wasser ausgefällte Collodionwolle zeigt, da ihr die in Wasser lösliche Verunreinigung fehlt, diese Uebelstände nicht. Nach Monckhoven kann ein mit gefälltem Pyroxylin bereitetes Collodion in verschiedener Weise jodirt werden, ohne dass die Jodmetalle dadurch zersetzt werden; nach H. Vogel wurde ein solches Collodion zwar zuerst hellgelb, behielt aber diese Farbe, während ein gleichzeitig aus nicht gefälltem Pyroxylin dargestelltes jodirtes Collodion nach vier Wochen dunkelgelb wurde. Die gefällte Collodionwolle bildet sehr harte, krümlige Stücke, welche schwer entzündlich sind und sich völlig in Aether-Alkohol auflösen. (Mittheil. a. d. chem. Fabr. auf Actien 1871. 4.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 5. **Chemisches Central-Blatt.** 31. Januar 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

L. Pfaundler, Elementare Ableitung der Grundgleichung der *dynamischen Gastheorie.* (Poggend. Ann. **144.** 428.)

J. Stamkart, Ueber eine Bestimmungsweise der *Dichtigkeit einer Flüssigkeit in einem geschlossenen Raume.* (Pogg. Ann. **144.** 470.)

J. Kober, Ueber die angeblichen *Dunstbläschen in der Atmosphäre.* (Poggend. Ann. **144.** 395.)

H. Regnault, Ueber die *Spannung der Quecksilberdämpfe* bei niederer Temperatur. In Bezug auf die Mittheilung von Merget über die Diffusion der Quecksilberdämpfe (C.-Bl. 1872. 1) hebt Vf. hervor, dass er schon vor vielen Jahren Bestimmungen über die Tension der Quecksilberdämpfe von zwischen 0° und 100° ausgeführt und veröffentlicht habe. Am 18. Jan. 1830 wurde eine Daguerreotypplatte, nachdem sie belichtet und 7 Stunden lang bis zum Abend aufbewahrt worden, in die Quecksilberkammer gebracht, welche schon 3 Stdn. lang vorher ausserhalb des Fensters aufgestellt war. Das Thermometer im Innern der Kammer zeigte —13°. Der Apparat blieb die Nacht hindurch bis 7 Uhr früh stehen, zu welcher Zeit das Thermometer —15° zeigte. Die Platte zeigte, nachdem sie herausgenommen, ein deutlich, wenn auch schwach entwickeltes Bild, das der Einwirkung der Fixirungsflüssigkeit vollständig widerstand und alle Details gut erkennen liess. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass das Quecksilber selbst bei —13° eine hinreichende Menge von Dämpfen entwickelt, um ein Daguerreotypbild während einer Dauer von zwölf Stunden hervorzubringen, wobei noch zu bemerken ist, dass die Luft innerhalb der Quecksilberkammer ganz ruhig war, so dass man nicht annehmen kann, die Quecksilberdämpfe seien durch Bewegung der Luft mit der Platte in Berührung gebracht worden. (C. r. **73.** 1462.)

C. Alph. Valson, Ueber eine *Relation zwischen der Capillarität und der Dichtigkeit der Salzlösungen.* Die Angaben der folgenden Tabelle beziehen sich auf Auflösungen, welche auf 1 Liter Wasser 1 Liter wasserfreies Salz enthalten. Die Columne E enthält die Aequivalente der Metalle; H bezeichnet die in Millimetern ausgedrückte Flüssigkeitshöhe in einer Capillarröhre von ½ Millimtr. Durchmesser bei 15° C; D giebt die Dichtigkeiten der Salzlösungen bei derselben Temperatur an, und die mit DH bezeichnete Columne enthält das Product von D und H.

Metalle	E	Chlorüre			Bromüre			Jodüre			Sulphate			Nitrate		
		H	D	DH	H	D	DH	H	D	DH	H	D	DH	H	D	DH
Lithion	7	60,8	1,023	62,1	58,6	1,058	61,9	56,8	1,087	61,7	59,6	1,043	62,1	59,8	1,036	61,9
Magnesium	12	59,7	1,035	61,8	„	„	„	„	„	„	58,5	1,055	61,7	58,6	1,048	61,4
Ammonium	18	60,9	1,015	61,8	58,7	1,050	61,6	„	„	„	59,7	1,035	61,8	59,9	1,028	61,6
Calcium	20	59,4	1,042	61,9	57,2	1,077	61,6	55,4	1,106	61,2	„	„	„	58,4	1,055	61,6
Natrium	23	59,7	1,040	62,1	57,5	1,075	61,8	55,7	1,104	61,5	58,5	1,060	62,0	58,7	1,053	61,8
Mangan	28	58,5	1,052	61,5	„	„	„	„	„	„	57,3	1,072	61,4	57,5	1,065	61,7
Zink	33	58,2	1,056	61,5	„	„	„	„	„	„	57,2	1,076	61,5	„	„	„
Kalium	39	59,4	1,045	62,0	57,2	1,080	61,8	55,4	1,109	61,5	58,2	1,065	62,0	58,4	1,058	61,8
Strontium	44	57,9	1,070	61,9	„	„	„	„	„	„	„	„	„	56,9	1,083	61,6
Cadmium	56	57,2	1,078	61,8	55,0	1,113	61,2	53,2	1,142	60,7	56,0	1,098	61,5	56,2	1,091	61,7
Barium	69	57,0	1,088	62,0	„	„	„	„	„	„	„	„	„	56,0	1,101	61,6
Blei	104	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	54,1	1,133	61,6
Silber	108	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	54,2	1,133	61,7

Aus dieser Tabelle folgt, dass für alle Salzlösungen von obiger Concentration das Product der Dichtigkeit und der Capillarhöhe nahezu constant ist; dasselbe bildet sich mit zwei oder drei Ausnahmen bei den Bromüren oder Jodüren zwischen den Grenzen 61,5 u. 62,0. Dieses Resultat ist beachtenswerth, wenn man erwägt, dass die Atomgewichte der Elemente zwischen 7 u. 108 schwanken. Es ergiebt sich aus obigem Gesetze, dass das Gewicht derjenigen Menge einer normalen Salzlösung, welche in einer Capillarröhre in die Höhe gehoben wird, eine constante Grösse ist; denn wenn man mit S den Querschnitt der Röhre bezeichnet, so ist jenes Gewicht gleich $S \times H \times D$. Nimmt man den Durchmesser der Röhre gleich $^1/_2$ Mmtr., so findet sich für dieses Gewicht 12,1 Milligr. (C. r. **74.** 103.)

E. Reichert, Ein einfacher *Thermoregulator.* (Pogg. Ann. **144.** 467.)

P. Secchi, Ueber die *Temperatur der Sonne.* (C. r. **74.** 26.)

E. Vicaire, Ueber die *Temperatur und die Oberfläche der Sonne;* mit Bemerkungen von **Faye, H. Sainte Claire-Deville, Edm. Becquerel** und **Fizeau.** (C. r. **74.** 31.)

F. Zöllner, Ueber die spectroskopische Beobachtung der *Rotation der Sonne,* und ein neues Reversionsspectroskop. (Pogg. Ann. **144.** 449.)

E. Ketteler, Ueber den Einfluss der *astronomischen Bewegungen auf die optischen Erscheinungen.* (Pogg. Ann. **144.** 363.)

P. Volpicelly, Ueber elektrische Ströme, welche durch Biegung von Metallen erzeugt werden. (C. r. **74.** 44.)

A. Forster, Eine merkwürdige Beobachtung am *Goldblattelektroskop.* (Pogg. Ann. **144.** 439.)

W. v. Betzold, Ueber das Bildungsgesetz der *Lichtenberg'schen Figuren.* (Pogg. Ann. **144.** 337.)

P. A. Favre hat Versuche über das *elektrische Leitungsvermögen von Flüssigkeiten, ohne Elektrolyse,* angestellt. Aus denselben ergiebt sich, dass, was früher schon nach den Versuchen von Faraday, Foucault u. A. angenommen worden ist, die Flüssigkeiten ein eigenthümliches, also physikalisches, Leitungsvermögen besitzen, in Folge dessen sie der Elektricität Durchgang gestatten, ohne sich selbst dabei zu zersetzen. (C. r. **73.** 1463.)

W. Beetz, Ueber die Einwirkung der *Elektricität auf Flüssigkeitsstrahlen.* (Poggend. Ann. **144.** 443.)

2. Allgemeine Chemie.

M. Berthelot, Ueber den *Zustand der Metallsalze in Lösungen.* Die Wechselzersetzungen zwischen gelösten Salzen lassen sich nachweisen und bis zu einem bestimmten Punkte messen, sobald eine Base bei ihrer Vereinigung mit 2 Säuren in Gegenwart einer bestimmten Menge Wassers solche Wärmemengen entwickelt, dass die Differenz derselben nicht gleich derjenigen ist, welche eine andere Base mit denselben Säuren giebt: $N - N_1 > N' - N'_1$. Diesen Satz erörtert Vf. für Zinkoxyd, Kupferoxyd, Bleioxyd, Eisenoxyd. Das Resultat ist in allen Fällen dasselbe: Das beständigste Salz, welches durch die Vereinigung der stärksten Säure mit der stärksten Base entsteht, bildet sich in vorwiegender Menge. Die Wärme, welche bei der Entstehung der Metallsalze entwickelt wird, schwankt mit der Wassermenge, die zur Auflösung dient, und zwar innerhalb weiterer Grenzen als für die alkalischen Salze:

$C_4H_3ZnO_4$ (1 Aeq. = 10 Liter) + KO (1 Aeq. = 2 Liter) entwickelt + 4,40 Cal.

während

$C_4H_3ZnO_4$ (1 Aeq. = 2 Liter) + KO (1 Aeq. = 10 Liter) entwickelt + 5,40 Cal.

Dieses Resultat wird ausschliesslich durch die ungleiche Verdünnung des Zinkacetats bewirkt, denn die Verdünnung eines Aeq. schon gelösten kohlensauren Kalis von 2 Liter auf 10 Liter veranlasst einen kaum wahrnehmbaren thermischen Effect; die gleiche Verdünnung des alkalischen Acetats oder der Essigsäure giebt ebenfalls einen geringen thermischen Effect. Dagegen hat man bei der Verdünnung des Zinkacetats:

$C_4H_3ZnO_4$ (1 Aeq. = 2 Liter) + Aq (8 Liter) entwickelt	+ 1,01 Cal.
$C_4H_3ZnO_4$ (1 Aeq. = 2 Liter) + Aq (2 Liter) entwickelt	+ 0,50 Cal.

Ferner fand Vf.:

$C_4H_4O_4$ (1 Aeq. = 2 Liter) + KO (1 Aeq. = 2 Liter) entwickelt + 13,33 Cal.

Es folgt aus diesen Zahlen, dass

ZnO (Hydrat) + $C_4H_4O_4$, bei Gegenwart von 110 H_2O_2 entwickelt ungef.	+ 7,93 Cal.
„ „ „ 220 „ „	+ 8,43 Cal.
„ „ „ 550 „ „	+ 8,93 Cal.

Dies setzt sich ohne Zweifel noch weiter fort, aber die Zunahme des thermischen Effectes wird mit der Grösse der Verdünnung immer geringer und gestattet nicht mehr, die Erscheinung mit genügender Schärfe zu beobachten. Analoge, obwohl weniger entscheidende Resultate erhält man mit einer grossen Zahl niederer Metallsalze, besonders mit verschiedenen Salzen des Zinks und Kupfers. Die thermischen Wirkungen der Bildung des essigsauren Kalis und Natrons dagegen, sobald die Verdünnung eine gewisse Grenze (110 H_2O_2) überschreitet, sind so gering, dass sie fast ganz unabhängig von der Verdünnung erscheinen, Dasselbe gilt für das schwefelsaure Natron und das schwefelsaure Zink:

SO_4Zn (1 Aeq. = 2 Liter) + Aq (8 Liter) entwickelt	+ 0,02 Cal.
SO_4Na (1 Aeq. = 2 Liter) + Aq (8 Liter) entwickelt	— 0,15 Cal.
$C_4H_3NaO_4$ (1 Aeq. = 2 Liter) + Aq (8 Liter) entwickelt	+ 0,10 Cal.

Alle diese Resultate gehen kaum über die Versuchsfehlergrenzen hinaus. Hiernach ist man berechtigt, den Eintritt einer doppelten Zersetzung zwischen alkalischen Acetaten und Zinksalzen anzunehmen, wenn man mit Salzlösungen verschiedener Concentration arbeitet. Denn wenn $N—N_1$ für eine bestimmte Concentration annähernd gleich $N'—N'_1$ ist, so kann diese Gleichheit für eine davon abweichende Concentration nicht mehr bestehen, weil nur die Bildungswärme des Zinkacetats, nicht aber die der drei anderen Glieder variirt. Vf. hat gefunden:

SO_4Na (1 Aeq. = 2 Liter) + C_4H_3ZnO (1 Aeq. = 2 Liter)	+ 0,45 Cal.
SO_4Zn (1 Aeq. = 2 Liter) + $C_4H_3NaO_4$ (1 Aeq. = 2 Liter)	— 0,34 Cal.
$K_1—K=N—N_1—(N'—N'_1)$ =	+ 0,79 Cal.

Die einfache Verdünnung von $C_4H_3ZnO_4$ durch dieselbe Menge Wasser, welche SO_4Na löst würde entwickelt haben 0,50, und die einfache Verdünnung von SO_4Na—0,07. Die Summe differirt wenig von 0,45, was darauf hindeutet, dass die Reaction 0 oder doch fast gleich 0 ist. Dagegen würde die einfache Verdünnung von SO_4Zn + 0,10, und die von $C_4H_3NaO_4$ + 0,02, also die Summe + 0,12 entwickeln, eine Grösse, die beträchtlich von —0,34 abweicht. Dieser letztere Werth entspricht daher einer Zersetzung zwischen Zinkacetat und Natriumsulphat. Diese Schlüsse werden durch folgende Versuche bestätigt:

		$K_1—K$
$C_4H_3ZnO_4$ (1 Aeq. = 10 Liter) + SO_4Na (1 Aeq. = 2 Liter)	—0,09	+0,03
$C_4H_3NaO_4$ (1 Aeq. = 2 Liter) + SO_4Zn (1 Aeq. = 10 Liter)	—0,12	
$C_4H_3ZnO_4$ (1 Aeq. = 2 Liter) + SO_4Na (1 Aeq. = 10 Liter)	+1,09	+1,09
$C_4H_3NaO_4$ (1 Aeq. = 10 Liter) + SO_4Zn (1 Aeq. = 2 Liter)	+0,00	

Die Verdünnung des Zinkacetats ist auch hier der herrschende Vorgang. Wenn dieses Salz vor der Reaction in unverdünntem Zustande existirt, so entwickelt es alle der Verdünnung entsprechende Wärme, eine Menge, die diejenige der Verdünnung der drei anderen Salze bedeutend übertrifft. Wenn es dagegen schon vor der Reaction verdünnt ist, so ist der thermische Effect unbedeutend. Dasselbe findet Statt, wenn das Zinksalz innerhalb verdünnter Flüssigkeiten entsteht, weil in diesem Falle $N—N_1$ nahezu gleich $N'—N'_1$ ist. Kurz, das Natriumsulphat, ein Salz mit starker Base und starker Säure, und das Zinkacetat, ein Salz mit schwacher Base und schwacher Säure, entstehen innerhalb Lösungen von äquivalenter Zusammensetzung mit Vorliebe. — Das Kupferacetat giebt analoge, obgleich weniger ausgesprochene Resultate, weil die Verdünnung dieses Salzes weniger Wärme als die des Zinkacetats entwickelt. Vf. hat gefunden, dass dieses Salz in beträchtlicher Menge, wenn nicht vollständig, entsteht, sobald man Kupfer-Sulphat, -Chlorür oder -Nitrat mit Natriumacetat mischt, denn:

$C_4H_3CuO_4$ (1 Aeq. = 2 Liter) + NO_6Na (1 Aeq. = 2 Liter) +0,10 Cal.,

eine Wärmemenge, die nicht sehr von derjenigen abweicht, die man erhält, wenn man für sich und bei derselben Temperatur die Lösung jedes dieser Salze mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt (+ 0,21). Dagegen:

$C_4H_3NaO_4$ (1 Aeq. = 2 Liter) + NO_6Cu (1 Aeq. = 2 Liter) — 0,47 Cal.,

eine Zahl, die beträchtlich von +0,14 abweicht, welch letzterer Werth den Wärmemengen entspricht, die bei der Verdünnung der beiden Salze für sich in's Spiel treten. Diese Zahl —0,47 ist nicht sehr verschieden von —0,57, welche einer totalen Umsetzung des Natriumacetats in Kupferacetat und des Kupfernitrats in Natriumnitrat entsprechen würde. Die Differenz + 0,10 scheint die Wirkung der Vermischung der beiden Flüssigkeiten zu sein. — Analoge Resultate werden für Kupfersulphat, Kupferchlorür u. Bleiacetat beim Vermischen mit Natriumacetat erhalten. (C. r. **73.** 1472.) Das Verhalten der Eisenoxydsalze ist noch interessanter, weil man hierdurch zugleich einige Aufschlüsse über den Zustand der Eisenoxydsalzlösungen erhält. Vf. stellte sich zunächst reines schwefelsaures Eisenoxyd dar. Um die Reinheit des Salzes zu prüfen, bereitete er sich eine Flüssigkeit, welche 1 Aeq. SO_4 fe* (66,7 Grm.) im Liter enthielt. Die Lösung muss in der Kälte bereitet werden, was einige Tage in Anspruch nimmt. Darauf fällte er 25 C.-C. dieser Flüssigkeit durch eine genau äquivalente Menge Kali, so dass die filtrirte Flüssigkeit ohne Einwirkung auf blaues Lackmus war, aber auf Zusatz der geringsten Menge Schwefelsäure sauer wurde. Das essigsaure Eisenoxyd wurde durch Wechselzersetzung von schwefelsaurem Eisenoxyd und essigsaurem Blei bereitet. Das salpetersaure Eisenoxyd, welches Vf anwandte, entsprach der Formel NO_6fe, 6 Aq. — Es wurden nun folgende Versuche ausgeführt:

1. SO_4fe (1 Aeq. = 2 Liter) + KO (1 Aeq. = 2 Liter)

Das Salz frisch gelöst	+ 10,01 Cal.
Flüssigk. auf 100° einige Min. lang erwärmt u. dann abgekühlt	+ 10,15 Cal.
2. SO_4fe (1 Aeq. = 2 Liter) + Aq (8 Liter)	+ 0,10 Cal.
Dieselbe Flüssigk. 3 Wochen lang aufbewahrt + KO (1 Aeq.=2 Lit.)	+ 9,80 Cal.

Das schwefelsaure Eisenoxyd erleidet daher weder durch Verdünnung Zersetzung, noch durch Sieden bleibende Veränderung.

Salpetersaures Eisenoxyd:

1. NO_6fe (1 Aeq. = 2 Liter) + KO (1 Aeq. = 2 Liter).

Das Salz frisch gelöst	+ 7,87 Cal.
Die Lösung einige Min. lang auf 100° erhitzt u. dann abgekühlt	+ 8,06 Cal.

Daraus folgt, dass das Nitrat ebenfalls keine dauernde Zersetzung erleidet (die Stabilität dieses Salzes bei 100° ist schon früher von Scheurer-Kestner angegeben worden); aber wenn man die Flüssigkeit eindampft, so destillirt Salpetersäure über u. Eisenoxyd scheidet sich ab; diese Zersetzung hat schon beim obigen Versuche begonnen.

2. NO_6fe (1 Aeq. = 2 Liter) + Aq (10 Liter)	— 0,36 Cal.
Dieselbe Flüssigkeit nach 3 Wochen + KO (1 Aeq. = 2 Liter)	+ 8,58 Cal.

Diese Zahl übertrifft erheblich die Summe 7,87+0,36=8,23, was auf eine beginnende Zersetzung innerhalb der verdünnten Flüssigkeit hindeutet.

Essigsaures Eisenoxyd:

1. $C_4H_3feO_4$ (1 Aeq. = 2 Liter) + KO (1 Aeq. = 2 Liter).

Das Salz frisch bereitet	+ 8,87 Cal.
Dasselbe Salz nach 3 Wochen	+ 8,76 Cal.

Das durch Wechselzersetzung erhaltene Salz widersteht also so ziemlich der Veränderung beim Aufbewahren; gleichwohl ist es nicht zweifelhaft, dass die Säure und Base zum Theil schon in der Lösung getrennt sind. Es deutet wenigstens der Geruch nach Essigs. darauf hin.

2. Die Flüssigk. einige Min. auf 100° erhitzt und dann abgekühlt + 12,72 Cal.

Diese Zahl zeigt an, dass eine fast vollständige Trennung zwischen Säure und Base Statt gefunden hat; denn reine Essigsäure und Kali entwickeln + 13,33 Cal. Das Vorhandensein einer geringen Menge von unzersetztem Eisensalze ist übrigens leicht darzuthun, indem man das Eisenoxyd durch schwefelsaures Kali fällt. Unter dem Einflusse der Zeit streben übrigens Säure und Base sich wieder zu vereinigen; aber diese Reaction verläuft sehr langsam, wenn sie sich überhaupt je vollenden kann. Vf. fand bei 3 Versuchen statt + 8,87: nach 3 Stunden + 12,72, nach 4 Tagen + 12,56, nach 18 Tagen + 12,13 Cal. — Das essigs. Eisenoxyd, auf 100° erhitzt und dann wieder abgekühlt, wird durch schwefelsaures Kali u. durch Schwefelsäure, welche das Eisenoxyd abscheidet, zersetzt.

---

* fe = $\frac{2}{3}$Fe.

Folgende Wärmemengen treten bei diesen Reactionen in's Spiel:

$C_4H_3feO_4$ (erhitzt) + SO_4K (1 Aeq. = 2 Liter) —0,16 Cal.

Diese Wärmemenge entspricht fast der Reaction von $C_4H_4O_4$ auf SO_4K. Daraus folgt, dass die Coagulation des Eisenoxydes, welche gleichzeitig eintritt, nur einen geringen, wenn überhaupt irgend einen, thermischen Effect äussert: ein für die Theorie der Festwerdung nicht krystallinischer Körper wichtiges Resultat.

$C_4H_3feO_4$ (erhitzt) + SO_4H (1 Aeq. = 2 Liter) +0,46 Cal.

Dieser ersten Einwirkung folgt noch eine langsamere, welche eine neue grössere Wärmemenge entwickelt; aber der langsame Verlauf der Erscheinung gestattete eine genaue Messung nicht. Die erste Wärmeentwickelung kann der Coagulation des Niederschlages zugeschrieben werden, aber die folgende Wärmeentwickelung scheint auf eine molekulare Condensation hinzudeuten, denn das gewaschene Oxyd hält nicht die geringste Spur von Schwefelsäure zurück. Dieses ausgewaschene Oxyd ist unlöslich in Wasser und verdünnte Säuren lösen es nicht unmittelbar in der Kälte, mit Ausnahme der Chlorwasserstoffsäure. Das essigsaure Eisenoxyd wird nicht nur durch Kochen seiner Lösung vollkommen zersetzt, sondern die Zersetzung, welche schon in der Kälte eintritt, nimmt mit der vorhandenen Wassermenge zu, ohne dass eine Temperaturerhöhung nöthig ist. Allein die Wirkung der Verdünnung tritt nicht unmittelbar ein, sondern macht sich nur mit der Zeit bemerklich, wie beim Essigäther. Folgender Versuch ist der Beachtung würdig:

$C_4H_3feO_4$ (1 Aeq. = 2 Liter) + Aq (10 Liter) —0,56 Cal.

Diese verdünnte Lösung wurde fast unmittelbar mit Kali behandelt:

+ KO (1 Aeq. = 2 Liter) entw. +9,76 statt +8,87 (conc. Lös.)
+ SO_4H (1 Aeq. = 2 Liter) entw. +2,41 statt +1,36 (conc. Lös.)

Diese Zahlen scheinen auf eine neue Wärmeabsorption von ungefähr —0,40 hinzudeuten, welche während der Arbeit Statt gefunden hat. Nach 3 Wochen ist die Zersetzung weit deutlicher wahrnehmbar. Nach Verlauf dieser Zeit erhält man mit der klar gebliebenen Lösung:

KO	+ 11,32 im ersten Momente und + 12,82 nach einigen Minuten,
SO_4H	+ 1,34 im ersten Momente und + 3,68 und mehr nach einigen Minuten.

Die ersten Zahlen deuten auf eine fast vollständige Trennung von Säure und Eisenoxyd hin. Sie sind indess nicht streng mit den vorhergehenden vergleichbar, weil in der frisch verdünnten Lösung die Schwefelsäure sich mit dem Eisenoxyd vereinigt, ohne etwas abzuscheiden; während sie in der 3 Wochen lang aufbewahrten Lösung fast das ganze Eisenoxyd im coagulirten Zustande abscheidet; das so erhaltene Oxyd hält keine Spur Schwefelsäure zurück. Es ist übrigens nicht identisch mit dem durch Siedehitze von der Essigsäure getrennten Eisenoxyd, da das letztere röther, dichter und weniger gelatinös ist.

Vf. führt noch folgende Versuche an:

$C_4H_3feO_4$ (1 Aeq. = 2 Liter) + Aq (2 Liter) —1,10 Cal.
+ KO, unmittelbar nach der Verdünnung +8,70 Cal.

Nach 3 Wochen war die Lösung des essigsauren Eisenoxydes mit einem gelatinösen Niederschlage erfüllt, was bei den obigen Versuchen nicht der Fall war. Sie entwickelt dann mit KO (1 Aeq. = 2 Liter) +10,42, eine Zahl, welche auf eine ziemlich weit gegangene, obgleich weniger vollständige Trennung des Oxydes von der Säure hindeutet. Aus diesen Versuchen folgt, dass in den Lösungen der Eisenoxydsalze das Eisenoxyd mit den betreffenden Säuren nur unvollständig verbunden ist und dass das Wasser auf den Eintritt des Gleichgewichtszustandes von Einfluss ist. Seine zersetzende Wirkung ist namentlich bei Salzen mit schwachen Säuren (z. B. beim essigsauren Eisenoxyd) bemerklich; derselbe nimmt mit der Menge und der Temperatur zu. Uebrigens ist die Wirkung des Wassers keine augenblickliche, sondern eine mit der Zeit fortschreitende, genau so, wie die Zersetzung der Aether durch Wasser, sei es nun, dass das Eisenoxyd, indem es sich von der Säure trennt, seinen molekularen Zustand ändert, sei es, dass seine wahre chemische Function mit der eines Alkohols vergleichbar ist. Endlich ist zu beachten, dass die Reactionen nicht immer umkehrbar sind, weil das Eisenoxyd, einmal von den Säuren getrennt, einen gewissen neuen Molekularzustand, der vielleicht auf eine polymere Condensation hinausläuft, annimmt, und dadurch unfähig wird, in seine ursprünglichen Verbindungen wieder einzugehen. (C. r. 74. 48.)

3. Anorganische Chemie.

M. C. Saint-Pierre, Ueber die *freiwillige Zersetzung verschiedener Sulphite.* Vf. hat früher (C.-Bl. 1866. 291) über die freiwillige Zersetzung des zweifach-schwefligsauren Kalis berichtet und im vorigen Jahre diese Versuche wiederholt. Es ergab sich, dass die Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur eintritt, aber langsam verläuft. Unter Abscheidung von Schwefel entstehen Schwefelsäure und Polythionsäure (C. r. **73**. 751). Er hat jetzt zuvörderst das Verhalten der *schwefligen Säure* untersucht. Es wurde sowohl wasserfreie flüssige schweflige Säure als auch eine sehr concentrirte wässerige Lösung der Säure in geschlossenen Röhren länger als 1 Monat im Wasserbade erhitzt, ohne dass die geringste Spur von Zersetzung eingetreten wäre. Daraus folgt, dass die Säure an sich beständig und die obige Zersetzung auf einen Einfluss der Base zurückzuführen ist. *Zweifach-schwefelsaures Blei* wurde durch Sättigung von in Wasser vertheiltem Bleicarbonat mit schwefliger Säure dargestellt, die Lösung filtrirt und rasch eingeschlossen. Man überliess die Röhren länger als 2 Monate sich selbst. Während dieser Zeit beobachtete man die Entstehung eines weissen Niederschlages und nach Oeffnung der Röhre ergab sich, dass die Lösung frei von Blei war, aber stark sauer reagirte. Sie enthielt Schwefelsäure und ebenfalls eine Polythionsäure. Der Niederschlag bestand aus schwefelsaurem Blei, gemischt mit etwas Schwefel. *Zweifach-schwefligsaurer Baryt* ergab ein ganz ähnliches Resultat. Diese Versuche erweisen demnach, dass sich freie schweflige Säure ohne Zersetzung erhitzen lässt, dass aber in den Lösungen gewisser Sulphite Schwefelsäure entsteht, und zwar mehr als die Base zu sättigen vermag. Da die Oxydation bei Abschluss der Luft stattfindet, so kann sie nur unter Entstehung einer Säure erfolgen, welche weniger Sauerstoff enthält als die Schwefelsäure. (C. r. **74**. 52.)

L. Troost und **Hautefeuille**, *Einwirkung der Wärme auf die Oxychlorüre des Siliciums.* Wenn man die Oxychlorüre des Siliciums (C.-Bl. 1871. 611) über freiem Feuer destillirt, so treten gegen das Ende der Operation dicke Dämpfe auf, welche von einer Zersetzung der betreffenden Verbindung herrühren. Diese Dämpfe erscheinen schon, wenn auch in sehr geringer Menge, bei einer Temperatur, die wenig über 440° liegt; sie werden bei dunkler Rothglühhitze sehr stark. Um die Einwirkung der Wärme bei dieser Temperatur zu studiren, leiteten die Vf. die Dämpfe durch eine mit Porzellanstücken gefüllte erhitzte Röhre. Das Resultat war für alle Oxychlorüre das gleiche. Die Vff. theilen nur mit, was sie mit dem Oxychlorür $Si_4O_2Cl_6$ beobachtet haben, welches man leicht in grösseren Mengen darstellen kann. Die Dämpfe condensiren sich zu einer Flüssigkeit, deren Gewicht gleich dem des angewandten Oxychlorürs ist. Es entwickelt sich weder Sauerstoff noch Fluor und doch unterscheidet sich die erhaltene Flüssigkeit von der ursprünglichen. Sie siedet bei 136—139°, während jene bei 59° siedet; das erste Product, welches sich condensirt, ist Siliciumdichlorür. Darauf erhält man eine gewisse Menge unveränderten Oxychlorürs, welche sich der Einwirkung der Wärme entzogen hat. Das letzte Drittel endlich siedet erst über 150° und besteht aus den Oxychlorüren $Si_4O_3Cl_5$, $Si_8O_8Cl_8$, $Si_{16}O_{20}Cl_{12}$ etc. Das ursprüngliche Oxychlorür hat sich demnach durch die Wärme in sauerstoffreichere und condensirtere Oxychlorüre verwandelt, während gleichzeitig Siliciumdichlorür regenerirt ist. Folgende Zahlen geben ungefähr die quantitativen Verhältnisse dieser Verbindungen an. Angewendet wurden 38,5 Grm. Oxychlorür; man erhielt 16,2 Dichlorür, 8,0 unverändertes Oxychlorür, 4,4 $Si_4O_3Cl_5$, 7,0 $Si_8O_8Cl_8$, 0,8 $Si_{16}O_{20}Cl_{12}$, 10 $Si_{4n}O_{6n}Cl_{2n}$, 1,1 Verlust bei der fractionirten Destillation. (C. r. **74**. 111.)

4. Organische Chemie.

E. Ludwig, Vorläufige Mittheilung. Bei fortgesetztem Studium der *chinonartigen Derivate des Naphtols*, über welche Vf. schon früher in Gemeinschaft mit Graebe Mittheilungen gemacht hat (C.-Bl. 1870. 508), zeigte sich, dass die Hydroxylgruppe in denselben leicht durch die Gruppe NH_2 vertreten werden kann, wenn man Ammoniak einwirken lässt. So liefert z. B. Oxynaphtochinon ($C_{10}H_5.\Theta_2.\Theta H$) durch Behandlung mit wässeriger oder alkoholischer Ammoniaklösung bei 100°—110° Amidonaphtochinon ($C_{10}H_5.\Theta_2.NH_2$). Da nach einer Mittheilung H. Salkowski (C.-Bl. 1871. 787) mit einem ähnlichen Thema sich beschäftigt, so sah sich Vf. veranlasst, diese kurze Notiz zu veröffentlichen, welcher er bald ausführlichere Resultate folgen lassen wird. (Ber. Chem. Ges. **4**. 970.)

L. Pratesi, Notiz über *Amidobenzolsulphosäure.* Das Gemenge isomerer Phenolsulphosäuren, das durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Phenol erhalten wird, von der Verunreinigung mit den beiden reagirenden Körpern befreit, verbindet sich mit Anilin zu einem krystallinischen, in Wasser und Alkohol löslichen Salze. Wenn dieses, von der Schwefelsäure vollkommen gereinigte Salz der trocknen Destillation unterworfen wird, schmilzt es, indem es Phenol giebt, und erstarrt wieder gegen Ende der Reaction, während Anilin und schweflige Säure frei werden, so dass sich schwefligsaures Anilin im Retorten-

halse condensirt. Zieht man den Destillationsrückstand, der, wenn man die Temperatur nicht zu hoch gesteigert hat, nur schwach gebräunt ist, mit siedendem Wasser aus, so bleibt ein kohlenartiger Körper ungelöst und beim Abkühlen der wässerigen Lösung scheiden sich farblose Krystalle ab. Dieselben besitzen saure Reaction, geben Salze mit Kalium, Natrium, Blei, Kupfer, und liefern mit Brom behandelt, Tribromanilin. Aus diesen Reactionen und dem Studium der dabei entstehenden Körper, sowie aus der Löslichkeit der Krystalle und ihrem Verhalten in der Wärme kann man schliessen, dass sie Amidobenzolsulphos., $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\end{matrix}\right.$ sind, isomer mit LAURENT's Sulphanilsäure, dagegen identisch mit der Sulphanilsäure von GERHARDT, von HOFMANN, BUCKTON und von SCHMIDT. (Ber. Chem. Ges. **4**. 970.)

Victor Meyer und **O. Stüber**, Notiz über die Einwirkung des *Salpetrigsäure-Aethers auf Benzamid.* Trägt man reines Benzamid in absoluten Alkohol, der mit gut getrockneter salpetriger Säure nahezu gesättigt ist, ein, so reagiren dieselben äusserst träge unter gelinder Gasentwickelung. Erhitzt man aber die Mischung im zugeschmolzenen Rohre auf ca. 120° C., so ist die Reaction nach kurzer Zeit vollendet. Beim Oeffnen des Rohres entweichen Ströme von Stickstoff und der Röhreninhalt bildet eine klare, etwas gebräunte Flüssigkeit. Giesst man dieselbe in Wasser, so scheidet sich in reichlicher Menge ein Oel von dem angenehmen Geruche des Benzoëäthers ab, welches gewaschen, getrocknet und destillirt wird. Man erhält so ein wasserhelles farbloses Liquidum von starkem Lichtbrechungsvermögen, welches bei 209—210° C. siedet und alle Eigenschaften des benzoës. Aethyls besitzt. Kalt gehaltene Salpeterschwefelsäure führte dasselbe mit Leichtigkeit in Nitrobenzoëäther über, den die Vff. aus Alkohol in den bekannten, stark glänzenden durchsichtigen Blättern erhielten, die bei 40,5° schmolzen. Es entsteht somit bei Einwirkung von Salpetrigäther auf Benzamid neben Stickstoff Benzoëäther, und die Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_6H_5.CO.NH_2 + NO.OC_2H_5 = N_2 + H_2O + C_6H_5.CO.OC_2H_5.$$

Interessant erscheint die Anstellung des entsprechenden Versuches beim Pikramid, da dies einerseits ein trinitrirtes Anilin ist, während es andererseits die Eigenschaften eines Säureamids zeigt. Die Vff. sind mit diesem Versuche beschäftigt. (Ber. Chem. Ges. **4**. 962.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

M. L. Cailletet, Ueber *den Ursprung des Kohlenstoffes in den chlorophyllhaltigen Pflanzen.* Vf. wollte darüber ins Klare kommen, ob die Pflanzen ihren Kohlenstoff ausschliesslich aus der atmosphärischen Kohlensäure durch die Blätter oder auch aus der im Boden enthaltenen Kohlensäure durch die Wurzeln aufnehmen. Er versuchte daher zu erfahren, ob eine im vollen Wachsthume begriffene chlorophyllhaltige Pflanze sich weiter entwickeln könne, wenn man ihren grünen Theil vollständig der Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure entzieht. Die Versuchspflanzen wuchsen in einem grossen, ungefähr 25—30 Liter guter Ackererde enthaltenden Gefässe. Der oberirdische Theil von einer derselben wurde dann in einen Glascylinder mit enger Oeffnung gebracht und die Oeffnung mit Baumwolle oder Asbest verschlossen. Durch dieses Gefäss leitete man dann einen Strom von Kohlensäure befreiter Luft. Die Spannung dieses Luftstromes war ein wenig grösser als die der Atmosphäre, so dass der Eintritt der äusseren Luft durch den Baumwolle- oder Asbest-Verschluss verhindert wurde. Es wurde mit sehr verschiedenen Pflanzen experimentirt (Linsen, Passiflora, Raps). In allen Fällen ergab sich, dass, sobald der Zutritt der Kohlensäure zu den Blättern verhindert wird, auch die Entwickelung der Pflanze aufhört, die unteren Blätter derselben gelb werden und abfallen und das ganze Leben sich auf den oberen Theil des Stammes zu beschränken scheint, welcher schliesslich vertrocknet und eingeht. Lässt man dagegen, wenn das Leben der Pflanze beinahe schon erloschen ist, ein wenig Kohlensäure mit der Luft eintreten, so entwickeln sich neue Blätter an derselben und das Wachsthum wird wieder ein normales. Aus diesen Versuchen schliesst Vf., dass die im Boden enthaltene Kohlensäure, sowie diejenige, welche durch die Zersetzung des Düngers entsteht, mit den Wurzeln in Berührung kommt, absolut ungenügend zur Erhaltung des Lebens der chlorophyllhaltigen Pflanze ist. Er glaubt ferner schliessen zu müssen, dass aller von den Pflanzen fixirte Kohlenstoff ausschliesslich aus der atmosphärischen Kohlensäure stammt, welche durch die grünen Organe absorbirt wird und sich daselbst in organisirte Producte verwandelt. (C. r. **73**. 1476.)

A. Trecul, Ueber *beweglich gewordene Bierhefe-Zellen.* (C. r. **74**. 23.)

J. C. de Seynes theilt gleichfalls (vergl. S. 23.) mit, dass er bei seinen Untersuchungen niemals eine Umwandlung von Bacterien und Mucedineen in Alkoholhefe beobachtet habe, und obwohl in diesen negativen Resultaten Angesichts der Mittheilung von TRECUL für den Augenblick irre gemacht, habe er sich doch daran erinnert, dass auch ein Beobachter ersten Ranges, wie DE BARY, in Bezug auf diesen Gegenstand nur negative Resultate erhalten habe. (C. r. **74**. 113.)

Trecul, Untersuchungen über den *Ursprung des Milchsäure- und Alkohol-Fermentes.* Vf. erinnert mit Bezug auf die Aeusserungen Fremy's (C.-Bl. 1872. 23), dass er schon durch seine früheren Untersuchungen (C. r. **63**. 1156) dahin gelangt sei, die Milchsäurehefe Pasteur's für Bacterien zu erklären, und dass diese Ansicht im Jahre 1869 von H. Hoffmann bestätigt worden sei (Ann. sc. phys. nat. [5] **11**. 61), welcher bei der Beschreibung eines Versuches sich geradezu dahin ausspricht, dass man berechtigt sei, die Bacterien als die Ursache der Entstehung von Milchsäure anzusehen. Das Verfahren differirt von dem Hoffmann's nur insoweit, als Letzterer die Entstehung der Bacterien selbst auf durch die Luft herbeigeführte Keime zurückführt, während Trecul annimmt, dass sie durch eine „Modification der in der Bierwürze gelösten Eiweisskörper" entstehen, nach seinen Beobachtungen finde bei den Gährungserscheinungen eine ganze Reihe von Modificationen Statt: Aus der Eiweisssubstanz entstehen Bacterien oder auch direct Alkoholhefe oder Mycoderma; die Bacterien gehen in Milchsäureferment über und werden unbeweglich; dieses verwandele sich in Alkoholhefe und diese in Mycoderma cerevisiae und letzteres endlich in Penicyllium. Dieses führt Vf. durch die Aufzählung einer langen Reihe von Beobachtungen aus. (C. r. **73**. 1453.)

Pasteur bemerkt nach Anhörung dieser Mittheilung von Trecul, dass er die Publication derselben abwarten wolle, um darauf zu erwidern. (C. r. **73**. 1161.) — Nachdem dies geschehen ist, bemerkt P., dass er in der ganzen Mittheilung Trecul's nichts gefunden habe, was ihn an der Richtigkeit und Genauigkeit seiner früheren (bekanntlich mit den Ansichten Trecul's in Widerspruch stehenden) Beobachtungen und Schlussfolgerungen zweifeln liesse. (C. r. **74**. 23.)

Pasteur drückt in Bezug auf die oben erwähnten Aeusserungen Fremy's sein wahrhaftes Erstaunen darüber aus, dass er wieder die Frage der spontanen Zeugung angeregt u. auf Grund ebenso zweifelhafter als unvollständiger Beobachtungen erörtert findet. Er stellt an Fremy einfach die Frage, ob er wohl seine Irrthümer bekennen werde, wenn er (Pasteur) ihm beweise, dass natürlicher Traubensaft, in Berührung mit Luft, welche von Keimen niederer Organismen befreit worden, weder gähren, noch ein organisirtes Ferment erzeugen könne. Wenn etwa dagegen Fremy hervorheben sollte, dass es schwer sei, über einen Versuch zu sprechen, der noch nicht veröffentlicht worden, so wolle er ihn darauf aufmerksam machen, dass der Versuch, um den es sich handelt, genau identisch mit demjenigen ist, welchen er (Pasteur) schon vor einer längeren Reihe von Jahren mit Blut und Urin angestellt und auch darüber in C. r. berichtet habe.* Diesen Versuch scheine Fremy nicht zu kennen. Er könne durch denselben erfahren, dass diese beiden so sehr veränderlichen Flüssigkeiten dennoch lange Zeit mit von Keimen befreiter Luft in Berührung bleiben können, ohne die geringste Gährung oder Fäulniss zu erleiden. (C. r. **73**. 1461.)

Rabuteau und **Massul**, Versuche über *das Verhalten der Cyanate im thierischen Organismus.* Aus früheren Untersuchungen von R. hat sich ergeben, dass die Chlorate im Organismus gar keine und die Bromate nur eine geringe Reduction erleiden, während die Jodate vollständig und leicht reducirt werden, so dass man im Urine von Personen, welche Jodate eingenommen, sowie in dem von Thieren, denen man diese Salze in das Blut gespritzt hat, Jodüre findet. Hiernach schien es interessant, das Verhalten der Cyanate unter gleichen Umständen zu studiren. Nachdem man in den Magen eines Hundes auf einmal eine ziemlich beträchtliche Menge von cyansaurem Kali (z. B. 3 Grm.) eingeführt hatte, zeigte sich keine Veränderung in dem Befinden des Hundes; der Urin erlangte bald eine stark alkalische Reaction und brauste mit Säure auf. Durch Injection von 25 Cgrm. in die Adern eines kleinen Hundes wurde der Urin schwach alkalisch; 15 Stunden nach der Injection war derselbe immer noch fast neutral. Cyansaures Kali in einer Dosis von 1 Grm. einem Hunde in das Blut gespritzt, tödtete das Thier. Allein diese Wirkung ist nicht der Cyansäure, sondern dem Kali zuzuschreiben, da schwefelsaures Kali, zweifach-kohlens. Kali, Chlorkalium, in gleicher Dosis in das Blut eingespritzt, ebenfalls den Tod veranlassen. Cyansaures Natron kann einem Hunde bis zu einer Dosis von 1 Grm. ohne Gefahr eingespritzt werden; der Urin wird hiernach ebenfalls stark alkalisch. Die Cyanate des Kalis und des Natrons verwandeln sich in dem Organismus in Carbonate. Kohlensaures Ammoniak, welches zugleich bei dieser Umwandelung auftreten muss, konnte nicht in dem Urine nachgewiesen werden. Dies ist aus früheren Beobachtungen R.'s zu erklären, durch welche dargethan wurde, dass das Ammonium-Sesquicarbonat, selbst in einer Dosis von 5 Grm. per Tag eingenommen, den Urin nicht alkalisch macht, weil es sich im Magen zum Theil in Chlorammonium, zum Theil im Blute in andere Producte (Acetat nach Bence Jones und Phosphat nach R.) umsetzt. (C. r. **74**. 57.)

---

* Ein Referat über diesen Versuch, sowie eine Zusammenstellung aller übrigen Versuche Pasteur's über die Fäulniss, Gährung und Verwesung findet sich im C.-Bl. 1864. Nr. 28. 29. 30.

6. Mineralogische und geologische Chemie.

G. vom Rath, *Mineralogische Mittheilungen.* Ueber die chemische Zusammensetzung einiger *Orthoklase; Ersbyrit* von Pargas; ein Vorkommen von *Sahlit* in den Penninischen Alpen; ein interessanter *Wollastonit-Auswürfling* von Monte Somma; Alophon von Dehrn in Nassau. (Poggend. Ann. **144.** 375.)

M. Chabrier, Ueber die Modificationen, welche die *salpetrige Säure in Berührung mit dem Boden erhält.* (C. r. **73.** 1480.)

Moissenet hat ein in den Zinnerzlagerstätten von Montebras (Creuse) vorkommendes Mineral analysirt, welches, obwohl es in der Dichtigkeit, dem Spaltungswinkel, der qualitativen Zusammensetzung mit dem *Amblygonit* übereinstimmt, doch in der quantitativen Zusammensetzung nach des Vf.'s Analyse von demselben verschieden ist: 26,50 Fluor, 21,80 Phosphorsäure, 38,20 Thonerde, 6,70 Natron, 6,50 Lithion, 2,00 Kalk, 2,25 Quarz (beigemengt), 0,60 Glühverlust. Vf. erklärte es daher für ein von dem Amblygonit verschiedenes Mineral und **Des Cloizeaux** schlägt dafür den Namen *Montebrasit* vor. (C. r. **73.** 306, 327.)

F. Pisani hat die Analyse dieses Minerales wiederholt und die Zusammensetzung folgendermaassen gefunden: 8,20 Fluor, 46,15 Phosphorsäure, 36,32 Thonerde, 8,10 Lithion, 2,58 Natron, 0,40 Manganoxyd, 1,10 Glühverlust. Diese Zahlen, welche gut mit den von Rammelsberg für den Amblygonit von Arnsdorf bei Penig gefundenen übereinstimmen, beweisen, dass der Montebrasit keine neue Mineralspecies, sondern ein wahrer Amblygonit ist, mit dem er ja auch sonst alle mineralogischen Eigenschaften gemein hat. Der einzige Unterschied zwischen diesem Amblygonit und dem sächsischen besteht darin, dass jener etwas weniger Natron enthält. Der Name Montebrasit darf daher für diese Species nicht mehr aufrecht erhalten werden. Da der Amblygonit bis jetzt ein sehr seltenes, nur in Sachsen und den Ver.-Staaten vorkommendes Mineral war, so ist dieses neue und reichliche Vorkommen von erhöhtem Interesse. (C. r. **73.** 1479.)

Goppelsroeder, Ueber den *Salpetersäuregehalt im Regenwasser, in Quell-, Fluss- und Seewässern.* Die Untersuchungen beziehen sich auf Regenwasser, welches von Anfang Juli bis Ende September 1870 gesammelt wurde. Die Minimal- und Maximalgehalte einer Million Theile der atmosphärischen Niederschläge an Salpetersäure (N_2O_5), resp. Ammonnitrat ($N_2H_4O_3$), stellen sich folgendermaassen heraus:

Monat 1871	Gesammtmenge der atmosphärischen Niederschläge	Minimum des Gehaltes einer Mill. Theile atmosph. Niederschläge: Salpetersäure	Minimum: Ammonnitrat	Maximum: Salpetersäure	Maximum: Ammonnitrat
Juli	141,4	0,41	0,6	1,1	1,63
August	26,9	0,08	0,11	0,98	1,4
September	41,6	0,6	0,87	1	1,46

Für die Bach-, Fluss- und Seewässer ergiebt sich der Minimalgehalt eines Liters an Salpetersäure (N_2O_5) = 0,0003 Grm., der Maximalgehalt = 0,0155 Grm.; für die Quellwasser des Wiesenthales und Schwarzwaldes = 0,0006 und 0,013 Grm.; für die Quellwasser im Canton Baselland = 0,0007 und 0,0101 Grm.; für diejenigen im Canton Solothurn = 0,0002 und 0,005 Grm. (Journ. pr. Ch. [N. F.] **4.** 383.)

7. Analytische Chemie.

Bunsen, Instruction für die auf Veranlassung des Grossherzogl. Badischen Ministeriums des Innern ausgeführte *Untersuchung der Badischen Mineralwässer.* (Zeitschr. anal. Chem. **10.** 391.)

Jul. Löwe, Ueber die *Lösungen* von *Glycerin-Kupferoxyd* und *Wismuthoxyd-Natron,* Vf. vervollständigt seine früheren Mittheilungen (C.-Bl. 1871. 510) folgendermaassen: Der Inhalt mehrerer Glasflaschen dieser Flüssigkeit hat sich beim Aufbewahren sowohl im Dunkeln als selbst im zerstreuten Tageslichte unverändert erhalten. Durch Papier darf die Flüssigkeit selbstverständlich nicht filtrirt werden. Besonders bequem und vortheilhaft im Gebrauche wegen der abwesenden Salze hat sich die aus Kupferoxydhydrat bereitete Lösung erwiesen. Die Anwendung des Oxydhydrates zur Bereitung einer Lösung von bestimmtem Titer erweist sich noch deshalb von wesentlichem Vortheile, weil sich dasselbe neben Schwefelsäure unverändert aufbewahren lässt, während der zu diesem Zwecke vorräthig rein dargestellte Kupfervitriol leichter verwittert und für die Berechnung keinen ganz sicheren Ausgangspunkt bietet, wenn er nicht unmittelbar nach der Umkrystallisation mit seinem bestimmten Wassergehalte Anwendung gefunden. Soll genannte Flüssigkeit in

stärkerer Verdünnung Verwendung finden, so dürfte für deren Bereitung zu beachten sein, dass man Kupferoxydhydrat, Glycerin und Natronlauge mit wenig Wasser erwärmt in einem Kolben mischt, im Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erst erwärmt, was leicht erfolgt, und dann erst die weitere Verflüssigung dieser klaren Lösung mittels Nachfüllen von Wasser bis zum gewünschten Punkte vollzieht; 15,305 Grm. Oxydhydrat, entsprechend 40 Grm. umkrystallisirtem reinen Kupfervitriol, 30 Grm. Glycerin, 80 C.-C. Natronlauge von 1,34 spec. Gew. und 160 C.-C. Wasser auf angegebene Art im heissen Wasserbade zur Auflösung gebracht, konnten darauf bis auf 1155 C.-C. im Messcylinder verdünnt werden, ohne dass in der Kälte oder beim Kochen der Flüssigkeit eine Ausscheidung von Oxydhydrat oder Oxyd erfolgte; 10 C.-C. dieser Kupferlösung entsprechen dann 0,050 Grm. wasserfreiem Traubenzucker. Aehnlich dem Kupferoxydhydrate in der Löslichkeit verhält sich das Wismuthoxydhydrat zu Glycerin und Natronlauge und lässt sich auch diese Auflösung zur qualitativen Nachweisung des Traubenzuckers bei kleineren Mengen mit fast sichererem Erfolge benutzen, als zu diesem Zwecke die Methode von Böttger, welcher bekanntlich das Wismuthoxyd für diese Reaction zuerst im Vorschlag brachte. Bei Gegenwart von Traubenzucker scheidet die Glycerin-Wismuthoxyd-Natronlösung schon nach einiger Zeit in der Kälte, schneller beim Erwärmen graues metallisches Wismuth in höchst fein vertheiltem Zustande aus, so dass der Niederschlag beim Filtriren gerne durch Filter vom besten Papiere geht. 15 Grm. basisch salpeters. Wismuthoxyd, 30 Grm. Glycerin, 60—70 C.-C. Natronlauge von 1,34 spec. Gew. und 150—160 C.-C. Wasser geben, im Wasserbade erhitzt, eine klare, farblose Auflösung, welche sich über 700—800 C.-C. ohne Auscheidung verdünnen lässt. Der aus angeführter Lösung mit Traubenzucker gewonnene feine Niederschlag von metallischem Wismuth besitzt nach dem Trocknen einen röthlichen Stich, beim Zerreiben metallischen Glanz und lässt sich vielleicht in besonderen Fällen als Lüster gebrauchen, ähnlich anderen fein vertheilten Metallen. Bei Abschluss der Luft erhitzt, schmilzt er zu einem Regulus zusammen, bei Zutritt der Luft verbrennt dabei ein kleiner Theil zu schwach gelbem Oxyde. Auch in besonderen Fällen zur Gewinnung eines reinen, namentlich arsenfreien Metalls liesse sich diese Methode der Reduction vielleicht mit Vortheil in Anwendung bringen. (Ztschr. anal. chem. **10.** 452.)

F. Salomon, Ueber die Anwendung des *Phenols zur Auffindung des Curarins und Narceïns in der gerichtlichen Chemie.* Man verfährt wie folgt: 1. *Narceïn.* Man behandle die Substanz, in welcher das Narceïn nachzuweisen ist, ganz wie gewöhnlich bei Abscheidung der Alkaloide überhaupt, indem man den bei der Verdampfung des Alkoholauszuges bleibenden Rückstand in Wasser aufnimmt und successive mit Aether und Amylalkohol, oder wenn man auf sämmtliche Alkaloide Rücksicht zu nehmen hat, nach Dragendorff erst die saure, dann die alkalische Flüssigkeit mit Petroleumäther, Benzin, Amylalkohol und Chloroform ausschüttelt. Ein Theil des Narceïns geht alsdann aus alkalischer Lösung in Amylalkohol über und kann durch Verdunstung desselben abgeschieden werden, während der grössere Theil in der wässrigen Lösung zurückbleibt. Um letzteren zu erhalten, neutralisire man nun die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, füge hierauf ein etwa gleich grosses Volumen Phenol hinzu und schüttele tüchtig durch. Das Narceïn geht sowohl aus saurer als alkalischer Lösung in Phenol über, da jedoch der Uebergang aus saurer Lösung etwas schwieriger ist und bei Gegenwart von überschüssigem Alkali zu viel von dem Phenol als Phenolkalium in Lösung gehen und so etwas von dem Alkaloide der Untersuchung entziehen könnte, so scheint es am zweckmässigsten die wässrige Flüssigkeit möglichst zu neutralisiren und namentlich Ueberschuss von Alkali zu vermeiden. Das Phenol setzt sich klar ab, sollte dieses nicht schnell genug vor sich gehen, so braucht man nur die Flüssigkeit vorsichtig mit etwas Wasser zu verdünnen, worauf die Trennung leicht erfolgt. Nachdem man wiederholt durchgeschüttelt hat, nimmt man die überstehende wässrige Flüssigkeit ab, spült das Phenol zur Entfernung fremder Salze schnell mit etwas Wasser nach und verdunstet in einem kleinen Schälchen. Der armorphe Rückstand löst sich bei Behandlung mit angesäuertem Wasser unter Zurücklassung harziger Stoffe, neutralisirt man nun die erhaltene Lösung so kann man sie ohne Gefahr der Zersetzung im Wasserbade eindampfen und so einen Rückstand erhalten, welcher nach dem Auflösen in absol. Alkohol und Verdunsten desselben das Narceïn in genügender Reinheit liefert. Sollte der Rückstand dennoch gefärbt sein, so kann man durch abermalige Auflösung in angesäuertem Wasser, Neutralisation und eventuell Lösung des Rückstandes in absolutem Alkohol etc. das Alkaloid reinigen. Bei einem Versuche, in welchem 0,05 Grm. Narceïn mit Speisen gemischt auf die angegebene Weise behandelt wurden, ergab der Auszug mit Amylalkohol aus alkalischer Lösung 0,005 Grm., der mit Phenol behandelte Rest der Flüssigkeit 0,036 Grm. reines Narceïn. — 2. *Curarin.* Das Curarin zeigte gegen Phenol ein dem Narceïn völlig analoges Verhalten, indem es gleichfalls aus saurer und alkalischer Lösung in dasselbe überging, jedoch ist auch hier beim Schütteln mit Phenol aus den bei dem Narceïn angeführten Gründen die neutrale Lösung die beste, auch ist es räthlich, namentlich beim Eindampfen, die saure Lösung völlig zu vermeiden. Da das Curarin bei der Behandlung der sauren und alkalischen Lösungen mit Aether und Amylalkohol sowie mit Benzin, Petroleumäther und Chloroform

vollständig in der wässrigen Flüssigkeit zurückbleibt, so hat man nur nöthig, diese Flüssigkeit auf die bei dem Narceïn angegebene Weise zu behandeln, um das Curarin daraus zu erhalten. Man behandelt die neutralisirte Lösung mit Phenol, verdunstet dasselbe, extrahirt den Rückstand mit angesäuertem Wasser und zieht die durch Verdunsten der neutralisirten Lösung erhaltene Masse mit absolutem Alkohol aus, welcher dann das Alkaloid im Zustande ziemlicher Reinheit hinterlässt. Im anderen Falle kann man durch nochmalige Lösung des Rückstandes in angesäuertem Wasser und analoge weitere Behandlung das Alkaloid reinigen. Der hier beschriebene Weg zur Abscheidung der beiden genannten Alkaloide könnte mit einigen Modificationen höchst wahrscheinlich auch zu einer zweckmässigen Darstellungsweise derselben aus den Rohmaterialien, namentlich zu der des Curarins, benutzt werden und will Vf. nicht unterlassen, hierauf besonders aufmerksam zu machen. (Ztschr. f. anal. Chem. **10**. 454.)

8. Technische Chemie.

Metallurgie.

H. de Ruolz u. **A. de Fontenay** berichten an die französische Akademie über ihre in den Jahren 1854—1859 ausgeführten Arbeiten zur *Verbesserung des Kanonenmetalls, der Bronze u. des Gusseisens.* Diese Versuche wurden in den Giessereien u. auf den Schiessplätzen von Douai, Strassburg und Nevers ausgeführt. Der einzige Zweck derselben war der Nutzen für die französische Artillerie, weswegen auch die Resultate geheim gehalten wurden. Nach den Mittheilungen über die Versuche von Montefiore-Levi und Künzel bemerken die Vff., dass ihre Versuche sich auf die Anwendung bestimmter Mengen Phosphor zur Herstellung der Bronze, auf Benutzung des Mangans und anderer Metalle zu demselben Zwecke, auf die Verbesserung des Gusseisens durch Nickel erstreckt haben. Schliesslich machen sie den Anspruch, dass, wenn man die Phosphorbronze als eine nützliche Verbesserung anerkennt, ihnen das Verdienst zuzuschreiben ist, zuerst die Idee hierzu gefasst und Versuche im Grossen ausgeführt zu haben. (C.-Bl. 1871. 526. C. r. **73**. 1468.)

Zünd- und Sprengstoffe.

L. Leygue u. **Champion** beschreiben einen *Apparat*, der *zur Messung* der *Temperaturen*, bei welchen sich *explosive Körper* verändern oder entzünden, geeignet ist. Der Apparat beruht auf der bekannten Vertheilung der Temperatur in einem an einem Ende erhitzten Metallstabe. Letzterer hatte einen Durchmesser von 0,025 M. und 0,60 M. Länge. In gleichen Entfernungen waren Höhlungen angebracht, durch welche man die inneren Temperaturen in Entfernungen von 0,10 zu 0,10 M. beobachten konnte; durch eine graphische Construction erhielt man dann die Temperaturen der übrigen Punkte. Sobald die Temperaturen der verschiedenen Thermometer stationär geworden waren, brachte man die zu untersuchenden Körper auf die Stange und schob sie allmälig nach dem wärmeren Ende hin, bis die Veränderung eingetreten war. Mit diesem Apparate wurden für folgende explosive Körper die Entzündungstemperaturen beobachtet:

Chassepotzündspiegel	191°	Pikratmischung f. Torpedos	315°
Knallquecksilber	200°	Musketenpulver m. Pikrat	358°
Gemenge v. 1 chlors. Kali u. 1 Schwefel	200°	Kanonenpulver m. Pikrat	380°
Schiessbaumwolle	220°	Pikrinsäure	336°
Pulver aus 1 Schwefelantimon u. 1 chlors. Kali	280°	Ammoniakpikrat	336°
Jagdpulver	288°	Kaliumpikrat	336°
Kanonenpulver	295°	Nitroglycerin	256—257°
Quecksilberpikrat	296°	Entzündung d. Schwefels an d. Luft	246°
Bleipikrat	296°	Eisenpikrat	296°

(C. r. **73**. 1478.)

Producte der Gährung.

Breton-Laugier, Ueber die *fabrikmässige Darstellung von Weinessig* (vergl. die kurze Notiz C.-Bl. 1871. 687). Der Weinessig von Orleans erfreut sich seit langer Zeit eines hohen Rufes. Man sieht bei der Bereitung, abgesehen von der Wahl einer guten Weinsorte, zunächst darauf, dass der Wein, welcher zur Essigbereitung dient, vollständig klar ist. Er wird zu diesem Zwecke einer Filtration in Fässern unterworfen, welche zur Hälfte mit Holzspähnen ausgefüllt sind. Der Absatz, den man mit dem Namen Essigmutter bezeichnet, wird bei der Fabrication meist als eine nothwendige Bedingung der Essigbildung angesehen, doch kann er durch zu grosse Anhäufung schädlich wirken, indem er sich zersetzt und in faulige Gährung übergeht. Ein Vorurtheil ist es, wenn man die sogenannten Essigaale, welche oft in der Flüssigkeit vorkommen, als günstig für die Essigbildung ansieht; sie sind in der That schädlich. Die Fabrication in Orleans ist ziemlich einfach. Man hat grosse in

Reihen geordnete Fässer, welche an ihrer vorderen Seitenwand eine kreisförmige Oeffnung von mehreren Ctmtrn. Durchmesser und daneben ein kleines Loch haben, welches zum Eintritt oder Austritt der Luft dient, sobald die grosse Oeffnung mit einem Heber und einem Trichter verschlossen ist, durch welche man den Essig abzieht und den Wein einfüllt. Die Fässer haben einen Inhalt von 230 Liter und sind zur Hälfte voll. Die Arbeit besteht einfach darin, dass man eine angemessene Temperatur in dem Raume erhält und von 8 zu 10 Tagen 8 oder 10 Liter Essig abzieht und dafür Wein einfüllt. Wenn ein Fass in Gang gesetzt werden soll, so giesst man zuerst 100 Liter guten klaren Essig und 2 Liter Wein hinein. 8 Tage später fügt man 3 Liter Wein und wieder 8 Tage später 4 oder 5 Liter hinzu, bis das Fass ungefähr 180—200 Liter enthält; darauf zieht man zum ersten Mal Essig, und zwar so viel, dass das Volumen im Fasse ungefähr 100 Liter beträgt, ab. Von dieser Zeit an arbeitet der Essigbilder und man kann nun von 8 zu 8 Tagen etwa 10 Liter Weinessig abziehen und dafür 10 Liter Wein zusetzen; dieses ist das Maximum, welches ein Essigbilder in 8 Tagen liefert. Zuweilen kommt es vor, dass die Fässer schlecht arbeiten und dann muss man die Production vermindern. Man sieht hieraus, dass ein Fass, bevor es regelmässig arbeitet, 2—3 Monate alt sein muss und dass man bei einer neu einzurichtenden Essigfabrik vor dieser Zeit kein Product erhält. Dieses Fabricationssystem besitzt grosse Schattenseiten. Vf., Essigfabricant in Orleans, hat nach den Grundsätzen Pasteur's ein anderes Verfahren eingeführt. Zuvörderst unterdrückt er die Bildung der Essigmutter vollständig. Seine Apparate bestehen aus Bottichen, die in einem Raume stehen, welcher durch Dampf auf 20 oder 25° C. geheizt ist. In diese Bottiche bringt man ein Gemenge aus Weinessig und Wein und sät dann auf die Oberfläche der Flüssigkeit Mycoderma aceti aus. Zu diesem Behufe nimmt man aus einem Gefässe, welches damit bedeckt ist, ein wenig und verbreitet es auf der neuen Flüssigkeit mittels eines Holzstückes. Die Fettsubstanz des Mycoderma verhindert, dass dasselbe untersinkt. Eine dünne Haut vertheilt sich und in 24 Stunden ist die ganze Oberfläche bedeckt. In diesem Augenblicke beginnt die Essigbildung. Bald tritt starke Erwärmung ein. Nach 9—10 Tagen ist sämmtlicher Wein in Essig umgewandelt und aus 100 Liter Wein erhält man 95 Liter Essig. Sobald die Essigbildung vollendet ist, kühlt sich die Flüssigkeit ab; man zieht sie aus dem Bottiche in Fässer und klärt sie durch Galatine. Dann wird der Bottich gereinigt, ein neues Gemisch von Essig und Wein hineingegeben, wieder Mycoderma aufgesät u. s. w. Mitunter trübt sich der Essig, sei es in den grossen Versandtgefässen, sei es beim Händler; es kann unter gewissen Umständen selbst faulige Gährung eintreten. Pasteur schreibt dies der Gegenwart von Mycoderma zu, welche im Essige geblieben ist. Vf. erhitzt deshalb den Essig, um die vorhandenen Keime zu zerstören und hat auf diese Weise immer sehr befriedigende Resultate erhalten. Nicht nur, dass sich der Essig leichter klärt, so hält er sich auch vorzüglich. (Ann. Chem. Phys. [4] **23.** 311.)

Färberei.

Armand Müller, Ueber die Untersuchung *türkischroth gefärbter Stoffe auf ihre Echtheit.* V. Wartha hat in den Berichten d. deutsch. chem. Ges. 1870 Nr. 12 (C.-Bl. 1870. 436, 437) seine Versuche mitgetheilt über eine einfache Darstellungsweise reinen Pflanzenalizarins. Dieselbe Methode kann auch mit einigen unwesentlichen Abänderungen benutzt werden zur Beantwortung der Frage über die Aechtheit türkischrothgefärbter Stoffe. Als Vf. Wartha's Versuche wiederholte, wurde er aufmerksam auf die ungleichzeitig erfolgende Ablösung des Pigmentes der aus verschiedenen Türkischrothfärbereien stammenden Gewebe im nämlichen Abzugsbade. Eine nähere Untersuchung ergab nun das ebenso interessante als unerwartete Resultat, dass die Entfärbungszeit nicht etwa bedingt ist durch einen variirenden Gehalt an Alizarin, sondern direct proportional der Aechtheit der Farben gegen Licht, Soda, Seife, Säuren und oxydirende Agentien (Chlorkalk, übermangansaures Kali etc.) ist, — also unzweifelhaft von der Methode der Beizung abhängt. Durch weitere Prüfungen stellte sich heraus, dass, je grösser der Thonerdegehalt eines türkischrothen Stoffes ist, die Farbe um so mehr befähigt wird, der Alkoholsalzsäuremischung längere Zeit Widerstand entgegenzusetzen und umgekehrt, während gefärbtes Zeug, dem mit Aether mehr oder weniger von der bekannten rothen Fettalizarinverbindung entzogen werden konnte, sich als am wenigsten solid erwies. — Vf. will mit Gesagtem nicht etwa behaupten, dass die Anwendung von mehr Oel im Mordant die Farbe unechter mache, sondern er sieht in den Versuchen den Beweis dargelegt, dass das Oel nur dann dem Roth dienlich ist, wenn es vollständig in jenen noch unbekannten, sogen. „oxydirten" Zustand übergeführt ist, in welchem es sich in Aether nicht mehr löst; dass aber ein Rest unverseifter Fettsäuren, vielleicht auch Oel, besonders am Lichte sehr nachtheilig auf das Alizarin einwirkt. Zur Prüfung in gedachter Richtung werden von den zu untersuchenden Stoffen gleiche Gewichtstheile, oder, bei Geweben derselben Fädenzahl, auch gleich grosse Abschnitte in ein Abzugsbad gebracht, bestehend aus 10 Volumen Weingeist von 96 % Tr. und 1 Volumen Salzsäure von 1,18 spec. Gewicht. Die Mischung, von welcher etwas grosse Quantitäten in Anwendung zu bringen sind, wird auf dem Wasserbade langsam auf ca 50 C. erwärmt. — Man sieht bald den einen oder den

anderen Abschnitt bleicher werden, und notirt endlich die Zeit, welche vom Eintauchen bis zur vollständigen Entfärbung, d. h. bis jeder röthliche Ton am Gewebe verschwunden ist, verging; ebenso wird auch die Entfärbungszeit der übrigen Abschnitte genau aufzeichnet. — In den so erhaltenen Zahlen hat man ein hinreichend genaues Verhältniss der Echtheit aller untersuchten Farben unter sich. Zürich, im Januar 1872. (Vom Vf. mitgetheilt.)

Photographie.

W. T. Bovey, *Saure Goldbäder* und *schwache Silberbäder*. (Phot. Arch. **12**. 260.)

J. Towler, Praktische *Landschafts-Photographie*. (Phot. Arch. **12**. 261.)

Schultz-Sellack, *Photographische Eigenschaften der Kupfersalze*. Die Haloidsalze des Kupfers, Jod- und Bromkupfer, lassen sich, wie die Silberhaloidsalze, photographisch entwickeln. Eine Kupferplatte, wie im Daguerre'schen Verfahren jodirt oder bromirt, und in der Camera belichtet, lässt sich durch Quecksilberdämpfe entwickeln. Und wenn die jodirte oder bromirte Kupferplatte unter einem photographischen Negativ hinreichend lange belichtet wird, erhält man ein Bild, das sich durch unterschwefligsaures Natron fixiren lässt. Die empfindliche Kupferplatte verhält sich demnach gerade so wie eine Daguerre'sche Platte. Eine Entwicklung wie beim Collodionverfahren kann deshalb nicht stattfinden, weil die Kupfersalze in Wasser löslich sind. Indessen ist nunmehr festgestellt, dass die wunderbare Eigenschaft der photographischen Entwicklung nicht allein den Silbersalzen eigenthümlich ist. (Phot. Arch. **12**. 262.)

E. Edwards hat seine Methode des *Lichtdruckes* (C.-Bl. 1871. 480) wieder verbessert. Die gewöhnlichen Farbwalzen zum Einwalzen der Gelatineformen sind nicht geeignet. Er stellte solche aus einer Composition von Leim, Gelatine, Eiweiss oder einer ähnlichen Substanz, und Syrup oder Glycerin, mit einer ziemlichen Menge Oel, Fett oder Oelseife her. Anstatt des Oels kann auch Auflösung von Kautschuk oder Guttapercha genommen werden. Um den Leim unlöslich und dadurch die Walze dauerhafter zu machen, wird auch zuweilen Chromalaun zugesetzt. Diese Walzen sind zum Einwalzen von Gelatineformen die geeignetsten, weil sie die Gelatine nicht ziehen, wie alle anderen Walzen es thun. Auch zum lithographischen Druck sind sie verwendbar. Um den Abdrücken einen Tongrund zu geben, versetzt E. das Wasser, mit dem er die Gelatineformen benetzt, mit Wasserfarbe. Den Ueberschuss entfernt er mittels des Kautschukwischers und mittels Saugpapier. Die Gelatine giebt beim Abdrucken so viel Farbe an das Druckpapier ab, dass die sonst rein bleibenden Partien einen Farbton erhalten, während die mit lithographischer Farbe eingewalzten Partien sich in bekannter Weise wiedergeben. — Auch zur Herstellung von Abzügen im Buntdruck giebt E. ein, allerdings sehr umständliches, Verfahren. (Phot. Arch. **12**. 353.)

Joseph von der Forst, Ueber *eingebrannte Photographien*. Die lichtempfindliche Lösung besteht aus 10 Grm. Dextrin, 10 Grm. Traubenzucker, 15 Grm. doppeltchromsaurem Ammon und 200 Grm. Wasser. Damit werden die Platten überzogen und vollständig getrocknet. Man belichtet 10—15 Min., trocknet dann die Platten wieder und entwickelt, bis das Bild sichtbar wird. Dann lässt man es eine Stunde stehen, erwärmt und entwickelt vollständig. Die Farben zum Einbrennen müssen mit recht viel Fluss versetzt werden, damit die Farbe rasch schmilzt und hohen Glanz erhält. (Phot. Arch. **12**. 256.)

J. W. Gough, Notizen über das *Trockenverfahren mit Bromsilbercollodion*. (Phot. Arch. **12**. 257.)

M. Carey Lea. *Trockenverfahren mit Thee*. (Phot. Arch. **12**. 264.)

J. Waterhouse, *Lichtdruck-Verfahren*. Die Gelatinelösung wird bereitet aus 48 Thln. Gelatine, 1 Thl. Tannin, 3 Thln. Seife und 344 Thln. Wasser. Man bringt die Lösung warm auf die Glasplatte; nachdem sie fest geworden, kehrt man die Platte um, und legt sie auf vier Stückchen Holz, die Gelatineschicht nach unten gerichtet; nach 12 Stunden kann man sie empfindlich machen. Zu diesem Zwecke taucht man sie 5 Minuten in eine Auflösung von 1 doppeltchromsaurem Kali und 20 destillirtem Wasser. Danach werden sie im Dunkelzimmer getrocknet, 5—15, auch 30 Minuten belichtet, dann die Platte mit der Rückseite 2—3 Minuten der Sonne exponirt und in kaltem Wasser gut ausgewaschen. Die Platte ist dann zum Druck fertig. (Phot. Arch. **12**. 254.)

Ueber die Methoden der Zuckerbestimmung,

von

WILHELM PILLITZ.

Von C. NEUBAUER aufgefordert, unternahm es der Vf., die Zuckerbestimmungen nach den von FEHLING und von C. KNAPP vorgeschlagenen maassanalytischen Methoden, sowie dem Polarisations- und Gährverfahren, auszuführen, um zu ersehen, in wie fern die erhaltenen Resultate vergleichbar seien. Zu diesem Behufe musste eine Zuckerlösung vorhanden sein, von genau bekanntem Gehalte an reinem Traubenzucker $C_{12}H_{12}O_{12}$. Nach vorliegenden Vorschriften soll der käufliche Traubenzucker bei 100° C. getrocknet und sodann mit absolutem Alkohol mehrere Stunden lang gekocht werden. Beim Erkalten des Alkohols krystallisirt aus demselben der Traubenzucker in warzenänlichen Formen aus. Der angewandte Traubenzucker war fast schneeweiss, schmolz jedoch schon unter 100°. Beim Erstarren waren zwei Schichten bemerkbar, eine untere zähe braune, und eine obere weisse krystallinische Schicht. Diese von der unteren getrennt, sodann aus Alkohol umkrystallisirt, gab ein schönes Product, jedoch eine sehr geringe quantitative Ausbeute. Günstigere Resultate erhält man, wenn man eine möglichst concentrirte Lösung von Traubenzucker bereitet und dieselbe (nach SCHEIBLER's Erfahrung am besten durch directes Exponiren dem Sonnenlichte) zur Krystallisation hinstellt. Nach einigen Tagen erstarrt die ganze Lösung zu einem compacten Krystallbrei, bestehend aus Traubenzuckerkrystallen, die noch von unkrystallisirbarem Zucker umschlossen sind, ähnlich wie bei dem erstarrten Honig. Durch Waschen mit verdünntem Alkohol und Auspressen der Krystalle zwischen Fliesspapier können dieselben ziemlich rein erhalten und behufs fernerer Reinigung aus siedendem absoluten Alkohol umkrystallisirt werden.

Einfacher und schneller kommt man zum Ziele, wenn man das Inversions-Verfahren einschlägt. Die Inversion des Rohrzuckers gelingt vollständig, wenn man folgende Verhältnisse einhält: 2—3 Grm. möglichst weisser, fein zerriebener und getrockneter Candis werden in zugeschmolzenen Röhren mit etwa 35—40 C.-C. äusserst schwach angesäuertem Wasser (1,5—2 C.-C. verdünnte Schwefelsäure von 1,12 spec. Gew. auf 1000 C.-C. Wasser) 3 Stunden lang im Paraffinbade bei 130—135° C. digerirt. Die Temperatur bleibe so constant wie möglich und übersteige namentlich 135° C. nicht, da sonst durch Caramelisirung Verluste erlitten werden. Man lässt im Bade erkalten, öffnet die Röhre, bringt deren Inhalt auf 250 C.-C. und titrirt nun mit der bekannten Fehling'schen Lösung, ehe 24 Stunden nach dem Oeffnen verstrichen sind, da eine Zuckerlösung beim längeren Stehen stets an Zuckergehalt abnimmt (s. am Schlusse dieser Abh.). Ja es gelingt selbst die Inversion des Rohrzuckers vollständig ohne irgend einen Säurezusatz, wenn die genommene Zuckerquantität auf ein Geringeres reducirt und die Zeitdauer der Digestion 6 Stunden lang fortgesetzt wird. Die vom Vf. unter Anwendung der Fehling'schen Probe erhaltenen Resultate bestätigen dies.

Die von C. KNAPP auf LIEBIG's Veranlassung in Ausführung gebrachte Methode zum Titriren des Zuckers (C.-Bl. 1871. 451) basirt auf der vollständigen Zersetzung einer alkalischen Cyanquecksilberlösung durch Traubenzucker in der Siedhitze, was unter gleichen Umständen bei Rohrzucker nicht der Fall ist. Der Vf. beschreibt diese Methode und fügt bezüglich der Endreaction (mittels Schwefelammoniums) hinzu, dass dieselbe momentan und mindestens eben so empfindlich eintritt, wenn man den transparenten Fleck (auf Filtrirpapier; a. a. O.) ansäuert und mit Schwefelwasserstoff reagirt. Zu diesem Behufe taucht man ein Haarröhrchen bis unter das Niveau der zu prüfenden Flüssigkeit und bringt die daselbst aufgestiegene geringe Flüssigkeitmenge durch gelindes Herausblasen auf ein Stück schwedisches Papier, lässt nun den transparenten Fleck zuerst von den Dämpfen der rauchenden Salzsäure, hernach von Schwefelwasserstoff durchziehen, indem man den Flecken über die entsprechenden Flaschenmündungen hält. Die Reaction tritt scharf und fast momentan ein, wenn die angewandten Agentien möglichst stark sind. Diese Reaction ist übrigens auch bei der Fehling'schen Titrirmethode recht gut anwendbar und ist in vielen Fällen, besonders wo man es mit complicirten (Dextrin, Eiweiss, Gerbsäure enthaltenden) zuckerhaltigen Flüssigkeiten zu thun hat und beim Titriren sich undeutlich grünliche Färbungen einstellen, ein ganz angenehmer Behelf, den Endpunkt der Reaction sicher zu bestimmen.

Aus den vergleichenden Versuchen nach FEHLING und KNAPP hat sich ergeben, dass beide Methoden übereinstimmende Resultate lieferten. Es ist jedoch zu beob-

achten, dass, bei der Vornahme einer Prüfung nach der Knapp'schen Titrirmethode, die zu prüfende Flüssigkeit vollkommen klar und frei von suspendirtem Quecksilber sein muss, da dasselbe in so fein vertheiltem Zustande von den angewandten Agentien ebenso empfindlich angezeigt wird und zu missliebigen Irrthümern Veranlassung geben kann.

Es kann jedoch ein Umstand nicht unerwähnt bleiben. Beim Titriren verschiedener *Trauben-Moste* zeigte sich's, dass die Fehling'sche und die Knapp'sche Methode schöne Uebereinstimmung erzielten. In vielen Fällen jedoch stellten sich beträchtliche Differenzen ein. Wenn nämlich ein Most gleich nach dem Keltern den Proben unterzogen wurde, so ergab sich völlige Uebereinstimmung. Moste hingegen, die einige Tage der atmosphärischen Luft exponirt waren, jedoch noch keine Merkmale einer Gährung zeigten, ergaben nach Knapp bald höheren, bald niederen Zuckergehalt, als nach Fehling. Ob vor dem Eintritte der Gährung der in den Mosten enthaltene Zucker sich in verschiedene und die alkalische Cyanquecksilberlösung in geringerem oder höherem Grade reducirende Zuckerarten spaltet, möge dahingestellt bleiben. Die besagten Moste drehten sämmtlich die Polarisationsebene nach links.

Bestimmung des Zuckers durch die geistige Gährung. Die Gährversuche wurden in dem bekannten Fresenius-Will'schen Kölbchenpaare vorgenommen (Neubauer und Vogel's Harnanalyse, pag. 65). In dem einen Kölbchen befand sich die zuckerhaltige Flüssigkeit von genau bekanntem Gehalte (durch Inversion einer gewogenen Rohrzuckermenge bereitet) sammt reiner ausgewaschener Hefe. Die sich hier entwickelnde Kohlensäure wird durch das zweite bis zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Kölbchen geleitet, wo das Gas entfeuchtet und gewaschen entweicht. Aus der Gewichtsdifferenz des Apparates, vor und nach der Gährung, ergiebt sich die Menge der entwickelten Kohlensäure, woraus auf die vorhanden gewesene Zuckermenge Rückschluss gemacht wird, da nach Pasteur 100 Thle. Zucker 46,7 Thle. CO_2 bei der Gährung entwickeln. Die angestellten Versuche bestätigten die bekannte Thatsache, dass die Resultate stets zu niedrig ausfallen, was in der Unmöglichkeit seine Begründung findet, die Kohlensäure genau zu bestimmen. Der in der Gährflüssigkeit absorbirten Kohlensäure wird keine Rechnung getragen, indem das Durchsaugen von Luft nach beendeter Gährung blos die Kohlensäure aus dem Apparate verdrängt und in der vergohrenen Flüssigkeit noch immer eine Menge Kohlensäure vorhanden ist, entsprechend der Löslichkeit und dem Partialdrucke des Gases, wie der Menge der vergohrenen Flüssigkeit. Ferner ist die Menge der entwickelten Kohlensäure nicht nur von der Zuckerquantität abhängig; Concentrationsverhältnisse, Temperatur der Vergährung etc. üben ebenfalls, wenn auch in geringerem Maasse, ihren Einfluss aus. Es tritt auch nicht selten z. B. bei der Vergährung der käuflichen Traubenzucker noch der Uebelstand ein, dass im Destillationsrückstande der vergohrenen Flüssigkeit eine braune, melassige, übelschmeckende Masse restirt, die die Fehling'sche sowohl wie die Knapp'sche Lösung im hohen Grade reducirt; also wie es scheint ein unvergährbarer Zucker, der einerseits der Kohlensäure-Entwicklung sich entzieht, andererseits hingegen von den Titriragentien angezeigt wird.

Was endlich die Bestimmung des Zuckers durch Polarisation anbelangt, so findet dieselbe insofern eine beschränktere Anwendung, als die Methode nur da gute und brauchbare Resultate liefert, wo man es mit einer bestimmten Zuckerart zu thun hat, und überall da, wo man Zuckerarten von verschiedenem Drehungsvermögen, oder neben dem Zucker noch andere auf die Drehung influirende Substanzen in einer Flüssigkeit vor sich hat, die Angaben des Polarisations-Saccharimeters unzulässig sind. Des Vf. Versuche wurden mit dem Ventzke-Soleil'schen Apparate vorgenommen.

In Folgendem ist durch eine Reihe von Beispielen ein allgemeines Bild der nach verschiedenen Methoden ausgeführten Zuckerbestimmungen und deren Fehlergrenzen gegeben.

Zuckerart	Titrirmethoden		Polarisirt	Gährung
	Nach Fehling	Nach Knapp		
Eine 5,338 proc. (aus Alkohol krystallisirt) reine Traubenzucker-Lösung	a* = 5,37 b = 100,6 p. c.	5,28 98,9 p. c.	5,2 97,5 p. c.	4,98 92,5 p. c.
Eine 7,362 proc. aus Rohrzucker erhaltene Invertzucker-Lösung	a = 7,32 b = 99,4 p. c.	7,50 101,8 p. c.	Links —3	6,52 88,5 p. c.
Selbstbereiteter, direct nach dem Pressen untersuchter Most	12,88 p. c	12,88 p. c.	Links —3,6	—
Desgl. ein anderer Most	16,66 p. c.	16,39 p. c.	Links	—
Längere Zeit der Luft exponirter Most	13,59 p. c.	10,2 p. c.	Links	—
Desgl. ein anderer Most	13,59 p. c.	16,34	Links	—
Käuflicher Traubenzucker 10 Grm. auf 100 C.-C.	a = 8,0 b = 80 p. c.	8,34 83,4 p. c.	6,8 68 p. c.	6,208 62,08 p. c.
Desgl. 12 Grm. auf 100 C.-C.	a = 10,24 b = 85,32	10,24 85,32	9,48 79,0 p. c.	7,56 63 p. c.
Diabetische Harne 1	3,59 p. c.	3,68 p. c.	2,4 p. c.	—
„ „ 2	3,67 „	3,47 „	2,3 „	—
„ „ 3	4,16 „	4,21 „	3,0 „	—

* a = Zuckermenge in 100 Flüssigkeit.
b = „ „ 100 Zucker.

Es ist auffallend, dass die diabetischen Harne stets beim Titriren einen höheren Zuckergehalt anzeigen als durch Polarisiren.

Schliesslich kommt Vf. noch auf den in der Einleitung gemachten Ausspruch zurück, dass eine Zuckerlösung beim Stehen an der Luft stets an Gehalt abnimmt. Nach einigem Stehen schon beginnt die Flüssigkeit sich zu trüben, bald bemerkt man auf der Oberfläche derselben eine lebhafte Pilzvegetation sich entwickeln, in der Flüssigkeit schweben Mycelienfäden, mit deren Zunahme der Zucker allmälig verschwindet. Um diese Abnahme zu bestimmen, wurde die Zuckerlösung in einem Kölbchen mit Harröhrchen-Verschlusse aufbewahrt, wo also die Luft in dem Gefässe circuliren konnte und die Verdunstung der Flüssigkeit hierbei auf ein Minimales reducirt war. Von Zeit zu Zeit wurden Proben gemacht:

a. Mittels der Fehling'schen Lösung.

Datum.	Zucker p. c.
5. August	0,801 p. c.
7. „	0,778 „
16. „	0,649 „
25. „	0,625 „
3. September	0,588 „
3. October	0,550 „
2. December	0,500 „

b. Durch Polarisation.

Datum.	Zucker p. c.
5. August	5,73 p. c.
3. September	3,7 „
3. December	3,0 „

Diese Versuche werden in ähnlichem Sinne fortgesetzt. (Zeitschr. anal. Ch. **10**. 456.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber den Salant von E. B. Bérard. Mit diesem Namen bezeichnet man in den Departements an der Küste des mittelländischen Meeres eine dünne salzige Kruste auf unfruchtbarem Boden, die mit einer spärlichen Vegetation von Strandgewächsen bedeckt ist und der Cultur widersteht. In der trocknen Jahreszeit bedeckt sich diese Rinde mit Efflorescenzen. Vf. hat sich mit einer Untersuchung dieser Erde beschäftigt und gefunden, dass die Ursache zur Entstehung des Salants im Meersalze zu suchen ist, welches wahrscheinlich in grösserer Tiefe des Bodens stärker angehäuft ist. Die Salze, aus denen der Salant besteht, sind in Wasser löslich und man könnte daher den Boden durch Drainage verbessern. (Ann. Chim. Phys. **23**. 459.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 6. **Chemisches Central-Blatt.** 7. Februar 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7½ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, Ueber die *Kraft verschiedener explosiver Substanzen*: Chlorstickstoff, Nitroglycerin, Dynamit, Schiessbaumwolle, Pikrinsäure, pikrinsaures Natron. (Ann. Chim. Phys. **23**. 223.)

C. R. Tichborne, Ueber die Einwirkung von *Wärme auf die Lösungen wasserhaltiger Salze.* Vf. benutzte, um die Dissociation des Hydratwassers zu studiren, solche Salze, welche beim Uebergange aus dem wasserhaltigen Zustande in den wasserfreien ihre Farbe ändern, nämlich Kobalt-, Kupfer- u. Nickelsalze. Unter gewöhnlichem Luftdrucke konnte durch Erhitzen der Lösungen von Kobaltsalzen kein Farbenwechsel beobachtet werden, wohl aber unter Anwendung von höherem Druck. Bei Erreichung der richtigen Temperatur ging die röthliche Farbe der Kobaltlösung in Blau, die einer Kupferlösung in Gelblichbraun und bei Anwendung von Chlorid beinahe in Schwarz über. (Chem. News **25**. 31.)

Jul. Thomsen, Die *Affinität des Wasserstoffes zum Chlor, zum Sauerstoff und zum Stickstoffe.* Die Affinität des Wasserstoffes zum Chlor hat Vf. durch Verbrennung von Chlor in einer Atmosphäre von Wasserstoff bestimmt. Die Verbrennung geschah im Innern einer Platinkugel von ½ Liter Inhalt, welche sich in dem etwa 2500 Grm. Wasser enthaltenden Calorimeter befand. Unter Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln, sowohl in Bezug auf die Reindarstellung der Gase als auch auf die Ausführung der Verbrennung selbst, ergab sich im Mittel für die Entstehung von 1 Mol. H,Cl 22001^c. Die Wärmeentwickelung bei der Absorption von Chlorwasserstoff durch Wasser ergab sich gleich 17314^c. Wird diese Grösse zu der obengenannten addirt, dann resultirt die Bildungswärme der wässerigen Chlorwasserstoffsäure, oder (H,Cl,Aq) = 39315^c. Vergleicht man diese Zahlen mit den längst bekannten Zahlen von Favre u. Silbermann und von Abria, so zeigen sich bedeutende Differenzen.

	Thomsen	Favre und Silbermann a	Favre und Silbermann b	Abria
(H,Cl)	22001^c	23783^c	23783^c	24010^c
(HCl,Aq)	17314	16411	17479	14310
(H,Cl,Aq)	39315	40194	41262	38560

Die mit a bezeichnete Spalte enthält die Zahlen, wie sie von F. u. S. im Jahre 1853 mitgetheilt wurden; die Spalte b aber diejenigen, welche F. 1868 für diese Processe annimmt, nachdem er die Zahl 17479^c für die Absorptionswärme bestimmt hatte, welche Zahl mit der vom Vf. bestimmten 17314^c recht gut übereinstimmt. Dagegen fällt Th.'s Bestimmung der Affinität des Chlors zum Wasserstoffe im trocknen luftförmigen Zustande bedeutend niedriger aus als die älteren Bestimmungen, nämlich 1782^c weniger als die von F. und S. bestimmte Zahl, welche bis jetzt fast ausschliesslich benutzt worden ist. Dass hier ein Irrthum vorliegt, ist ausser allem Zweifel, und sehr wahrscheinlich ist die Ursache die, dass

F. und S. mit unreinem Chlor, d. h. Sauerstoff enthaltendem, gearbeitet haben, indem die Forscher das Chlor über einer Lösung aufbewahrten; dass das Chlor selbst im Dunkeln sich allmälig zersetzt, ist kaum zweifelhaft, wodurch es mit Sauerstoff oder wahrscheinlicher unterchloriger Säure vermischt wird. Wie die Versuche von Abria angestellt sind, ist nicht bekannt geworden; wahrscheinlich hat er ebenso wie F. und S. das Chlor über Wasser aufgefangen. Jedenfalls sind seine Versuche ungenau, denn er hat alle drei Grössen direct bestimmt und die Summe der beiden ersten Grössen ist, was auch der Fall sein soll, gleich der letzten Grösse, obgleich die zweite Grösse einen Fehler von 3000^c hat. Dieser Fehler in der älteren Bestimmung der Bildungswärme des Chlorwasserstoffes ist sehr zu bedauern, denn dadurch werden alle diejenigen Zahlen ungenau, welche mit Hülfe dieser Zahl berechnet worden sind. — Die Affinität des Wasserstoffes zum Sauerstoff wurde mit demselben Apparate durch Verbrennen von Wasserstoff in Sauerstoff bestimmt. Es ergab sich $(H_2,\Theta) = 68376^c$. Die älteren Bestimmungen sind folgende: Dulong 69486, Hess 69584. Die obige, vom Vf. bestimmte Zahl liegt also fast in der Mitte zwischen den beiden letzten Zahlen. — Die Affinität des Wasserstoffes zum Stickstoff lässt sich nicht direct bestimmen, weil die beiden Körper sich nicht direct verbinden. Am geeignetsten für diese Bestimmung ist die schon von Favre-Silbermann angewandte Zersetzung der Ammoniaklösung durch Chlor. Die den Process begleitende Wärmetönung lässt sich folgendermaassen zergliedern:

$$(4NH_3Aq,3Cl) = 3[Cl,H,Aq] + (NH_3Aq,ClHAq)] - (N,H_3,Aq).$$

Vf. giebt eine tabellarische Vergleichung der Berechnung der Affinität im Ammoniak, theils nach seinen Zahlen, theils nach den Zahlen von F. u. S. und endlich nach denselben Zahlen mit Benutzung der von F. berichtigten Absorptionswärme des Chlorwasserstoffes.

	Thomsen	Favre u. Silbermann	Favre
(H,Cl)	22001^c	23783^c	23783^c
(HCl,Aq)	17314	16411	17479
$(NH_3Aq, HClAq)$	12270	13536	13536
(H,Cl,NH_3Aq)	51585	53730	54798
$3(H,Cl,NH_3Aq)$	154755	161190	164394
$(4NH_3Aq,3Cl)$	119613	129720	129720
(N,H_3,Aq)	35142	31470	34674
(NH_3,Aq)	8435	8743	8743
(N,H_3)	26707	22727	25931

Obgleich zwischen den einzelnen Zahlen Favre's und Thomsen's (namentlich zwischen den für die Zersetzung von Ammoniakflüssigkeit durch Chlor) bedeutende, mehr als 10000^c betragende Differenzen stattfinden, compensiren sich die Fehler doch so, dass die Werthe von (N,H_3) nur um 3980 und 776^c von einander abweichen. Die beiden letzten Spalten zeigen deutlich, wie die Aenderung einer Zahl, z. B. die von Favre für die Absorptionswärme des Chlorwasserstoffes gemachte, auf andere Zahlen einen Einfluss üben kann. Nimmt man die von F. bestimmte Zahl 17479 als richtig an, dann darf man nicht $(N,H_3,Aq) = 31470^c$, sondern muss 34674^c oder eine 3204^c grössere Zahl für diese Reaction annehmen, weil eben (ClH,Aq) in die Berechnung von (N,H_3,Aq) eintritt. Auf die hierdurch entstehenden Fehler haben diejenigen, welche sich mit thermo-chemischen Berechnungen beschäftigen, ihre Aufmerksamkeit nicht gerichtet. Sainte Claire-Deville und Hautefeuille sind in diesem Falle. Ausser den von Th. in seiner letzten Mittheilung (C.-Bl. 1872. 1) hervorgehobenen Irrthümern in der Abhandlung über den Chlorstickstoff ist noch derjenige, dass sie gleichzeitig $(HCl,Aq) = 17479^c$ und $(N,H_3,Aq) = 31470$ setzen, während sie hier 34674, als mit der ersteren Grösse correspondirend, setzen sollten, wodurch ein fernerer Fehler von 3200^c in ihren Resultaten hervorgeht. Berthelot ist in derselben Lage, indem er in den C. r. **69**. 626 für (ClH,Aq) die Zahl 17430^c, während er in den Ann. de Chim. et de Phys. **4**. Bd. 22. 89 für (N,H_3,Aq) die Zahl 31500 benutzt. — Schliesslich macht Vf. auf die schon wiederholt von ihm beobachtete Erscheinung aufmerksam, dass verschiedene der erhaltenen Zahlen sich oft als Multipla gemeinschaftlicher Grössen zeigen:

$$(N,H_3) = 26707^c = 11.2428^c \qquad (NH_3,Aq) = 8435 \\ (H,Cl) = 22001 = 9.2445 \qquad -(NH_4Cl,Aq) = 3882 \Big\} = 5.2463^c \\ (HCl,Aq) = 17314 = 7.2473 \qquad (NH_4,Cl) = 90609 = 37.2449 \\ (NH_3Aq,HClAq) = 12270 = 5.2454 \qquad (H_2\Theta) = 68376 = 28.2442$$

Die Zukunft wird zeigen, ob diese scheinbare Abhängigkeit von einer gemeinschaftlichen Constanten für mehr als eine Zufälligkeit zu betrachten sein wird. (Ber. Ch. Ges. **4.** 941.)

3. Anorganische Chemie.

E. Paterno hat zwei neue *Chlorbromkohlenstoffe* dargestellt. Bei der Einwirkung von Brom auf Chloroform entsteht eine Substanz von der Zusammensetzung ΘCl_3Br, welche eine durchsichtige, leicht bewegliche, vollkommen farblose, sich im Lichte unter Abscheidung von Brom zersetzende Flüssigkeit ist, einen angenehmen, an Chloroform u. Chlorkohlenstoff erinnernden Geruch hat, bei 104,3° siedet und ein spec. Gew. von 2,058 bei 0° besitzt. Durch Einwirkung von Brom auf Dimethylpentachlorid entsteht ein anderer Chlorbromkohlenstoff von der Zusammensetzung $\Theta_2Cl_4Br_2$ als ein fester krystallinischer Körper. (Gazz. Chim. Ital. **1.** 598.)

Edm. Bourgoin, Zur Geschichte der *Salpetersäure*. (Ann. Chim. Phys. **23.** 88; C.-Bl. 1870. **289.** 449; 1871. 561.)

Henry Violette hat gefunden, dass ein *Gemenge von salpetersaurem Kali und essigs. Natron explosive Eigenschaften* besitzt. Wenn man in einer kleinen Platinschale 1 Grm. Salpeter schmilzt und 1 Grm. vorher geschmolzenes essigsaures Natron hinzufügt, so lässt sich das Ganze bis 300° erhitzen, ohne eine Veränderung zu erleiden; steigert man aber die Temperatur auf 350°, so tritt ein leichtes Aufwallen ein und in demselben Momente erfolgt eine von Licht und Rauchentwickelung begleitete Explosion, gerade wie bei der Entzündung des Pulvers. In der Schale verbleibt nun ein geringer Rückstand eines alkalischen Carbonates. Schmilzt man beide Salze bei etwa 300° und berührt sie mit einem glimmenden Körper, so tritt die Explosion ebenfalls ein. Giesst man die geschmolzenen Körper auf einer kalten Fläche aus, so bilden sie nach dem Erkalten eine weisse harte, brüchige Masse, welche leichter schmelzbar ist als Salpeter und in diesem Zustande wie Pulver detonirt. Im festen Zustande dagegen entzündet sie sich nicht in Berührung mit einem brennenden Körper; wenn man die Schmelze dagegen pulvert und das Pulver in eine kleine Papierdüte drückt, so lässt es sich mit einer Lunte zur Explosion bringen. Die Heftigkeit der Explosion hängt von den Mischungsverhältnissen ab. Ein Gemenge aus gleichen Theilen beider Salze explodirt am heftigsten. Vf. knüpft hieran die Mittheilung über einige Versuche, die er gemacht hat, um die explosiven Eigenschaften dieses Salzgemenges praktisch zu verwerthen. (Ann. Chim. Phys. **25.** 306.)

C. T. Kingzett hat gefunden, dass *Kupferoxydul*, in Wasser vertheilt, unverändert bleibt, wenn man einen Luftstrom durch die Flüssigkeit bläst, dagegen nach Zusatz von Natron- oder Kalilauge unter gleichen Umständen in Kupferoxyd verwandelt wird. Die Alkalien erleiden hierbei keine Veränderung. (Chem. News **25.** 4.)

4. Organische Chemie.

Berthelot, Ueber eine neue Methode der *Synthese organischer Säuren*. (Ann. Chim. Phys. **23.** 212; C.-Bl. 1870. 352. 604.)

a. Reihe der fetten Körper.

H. Tamm berichtet mit Bezugnahme auf die Beobachtung Schultze's über die *Oxydation der Kohle durch Uebermangansäure* in alkalischer Lösung, dass er damit beschäftigt ist, die Einwirkung desselben Körpers in neutraler Lösung auf verschiedene Substanzen (Filtrirpapier, Weinsäure, Leuchtgas, Fett, Terpentin, Benzol, Alkohol, Ammoniak etc.) zu studiren. Als die beiden interessantesten Resultate hebt er hervor, dass Alkohol, mit einer neutralen Lösung von übermangansaurem Kali gekocht, theilweise in Essigsäure verwandelt und unter den gleichen Bedingungen das Ammoniak zu Salpetersäure oxydirt wird. (Chem. News **25.** 26.)

E. Paterno, Ueber die Einwirkung von *Phosphorbromchlorid auf Chloral*. Vf. erhielt eine Verbindung von der Zusammensetzung Θ_2HCl_3Br, welche eine völlig farblose, durchscheinende, stark lichtbrechende Flüssigkeit ist, die sich im directen Sonnenlichte zersetzt, gelb wird, angenehm nach Campher riecht, unlöslich in Wasser ist, bei 200° (unter Beginn der Zersetzung) siedet und in einer Kältemischung aus Schnee und Salz nicht erstarrt; spec. Gew. 2,317 bei 0°. (Gazz. Chim. Ital. **1.** 590.)

V. Meyer und **L. Dulk,** Ueber *Chloral*. Uebergiesst man reines getrocknetes Chloralalkoholat mit Chloracetyl, so findet schon in der Kälte Einwirkung Statt. Durch Erwärmen im Wasserbade am aufsteigenden Kühler vollendet man die Reaction, welche unter reichlicher Salzsäureentwickelung vor sich geht. Man giesst darauf die erkaltete Flüssigkeit in Wasser, wäscht sie mehrmals mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt. Es gelingt so leicht, ein constant siedendes Product zu erhalten, welches Acetylchloralalkoholat, $\Theta Cl_3-\Theta H<^{\Theta C_2H_5}_{\Theta C_2H_3\Theta}$, ist. Dasselbe bildet ein farbloses wasserhelles Oel von angenehmem

Geruche, welches dem des Chloracetyl-Chlorals ähnlich ist. Es siedet constant und unzersetzt bei 198° C. (uncorrigirt); spec. Gew. 1,327 bei 11° (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur). Der Körper ist sehr beständig und wird selbst beim Kochen mit conc. Kalilauge nicht merklich angegriffen. Dieser Versuch zeigt, dass das Chloralalkoholat nicht als eine Verbindung von Chloral mit Alkohol aufzufassen, sondern nach der Formel $ЄCl_3—ЄH<^{ЄЄ_2H_5}_{ЄH}$ constituirt ist. Hiernach würde das Chloral ein zweiatomiger Alkohol von der Formel $ЄCl_3—ЄH<^{ЄH}_{ЄH}$, also *Trichloräthylidenglykol* sein. Nach diesem Resultate verhält sich das Chloralalkoholat also gegen Chloracetyl anders als das Chloralhydrat (V. Meyer 1870. 419.) Ausser dem Acetylchloralalkoholat müssen durch die Einwirkung von Chloracetyl auf Chloralalkoholat noch andere niedriger siedende Producte entstanden sein, welche die Vff. indess noch nicht isoliren konnten. — Lässt man *Essigsäureanhydrid* auf Chloral einwirken, so erhält man ein zweifach acetylirtes Product: $ЄCl_3—ЄH<^{ЄЄ_2H_3Є}_{ЄЄ_2H_3Є}$, das ist Diacetylchloralhydrat. Diese Verbindung bildet, wie die vorige, ein wasserhelles, mit Wasser nicht mischbares Oel, welches unzersetzt bei 221—222° C. (uncorrigirt) siedet. Spec. Gew. 1,422 bei 11° (bez. auf Wasser von gleicher Temperatur). Sein Geruch ist dem der früher beschriebenen Verbindungen ähnlich, doch weniger angenehm. Kalilauge ist in der Kälte ohne Einwirkung, beim Kochen jedoch tritt sogleich der Geruch des Chloroforms auf. Die Bildung dieses *Diacetyl-Trichloräthylidenglykols* erfolgt in ganz entsprechender Art wie die der analogen chlorfreien Verbindung. Bekanntlich erhielt Geuther den Diacetyläthylidenglykol, $ЄH_3—ЄH<^{ЄЄ_2H_3Є}_{ЄЄ_2H_3Є}$, durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid und Aldehyd auf 180°. — Die vorstehend mitgetheilten Thatsachen sind die ersten Ergebnisse einer eingehenden Untersuchung über das Chloral und seine Derivate, über welche die Vff. bald Weiteres mittheilen zu können hoffen. Sie erwähnen, dass Eisessig und Chloral beim Mischen unter lebhafter Erwärmung aufeinander wirken und eine Flüssigkeit liefern, die bei langsamem Verdunsten schöne Krystalle absetzt. — Sehr interessant ist das Verhalten des *Chlorals gegen Trimethylamin.* Bringt man Chloral (durch Destillation über Zinkoxyd vollständig von Salzsäure befreit) in einer Kältemischung zu wasserfreiem Trimethylamin, so vereinigen sie sich unter Zischen zu einer blendendweissen Krystallmasse, die in Wasser, Alkokol und Aether leicht löslich ist und daraus in prachtvollen, grossen, glänzenden Prismen erhalten wird, welche bei 46—48° schmelzen. (Die Vff. beabsichtigen, die Einwirkung des Trimethylamins auch auf andere Aldehyde zu untersuchen.) Die Dämpfe von Chloral und von Trimethylamin bilden mit einander dicke weisse Nebel, wie Salzsäure und Ammoniak. (Ber. Chem. Ges. **4.** 963.)

E. Paterno und **G. Pisali** erhielten, als sie *Phosphorbromchlorid*, PCl_3Br_2, auf *reinen Aldehyd* einwirken liessen einen Körper, welcher bei 112° siedet und die Zusammensetzung $Є_2H_4Br_2$ hat, und demnach ein *Bromid des Aethylidens* ist. (Gazz. Chim. Ital. **1.** **596.**)

Ed. Linnemann, *Synthese des normalen Propylalkohols; Beschreibung der reinen normalen Propylverbindungen; Umwandlung des normalen Propylalkohols in Isopropylalkohol* und umgekehrt. (Ann. Chem. Pharm. **161.** 18, 26, 43, 70; siehe d. ausführl. Referat in dieser Nummer.)

Ed. Linnemann und **V. v. Zotta**, *Reduction der Ameisensäure zu Formaldehyd und Methylalkohol.* (Ann. Chem. Pharm. **161.** 15; s. d. ausführl. Referat in dieser Nummer.)

b. Reihe der aromatischen Körper etc.

M. Ascher, Beiträge zur Kenntniss der *dreifach substituirten Benzole:* Sulphoterephtalsäure, $Є_6H_3(ЄЄЄH)_2(SO_3H)$; Dioxybenzoësäure; Diazoderivat der Amidotoluolsulphosäure; Salicylsäure; 2,4-Dioxybenzoësäure. (Ann. Chem. Pharm. **161.** 1; C.-Bl. 1871. 628.)

Werner Schneider, Ueber *Dinitrophenole.* Beim Nitriren des flüchtigen Mononitrophenols beobachtete Vf. die Bildung von zwei isomeren Dinitrophenolen. Das eine scheint mit dem aus dem Orthonitrophenole entstehenden Dinitrophenol, wie schon Körner gezeigt hat, identisch zu sein, während das andere von demselben bedeutend abweichende Eigenschaften zeigt. Der Schmelzpunkt dieses isomeren Dinitrophenols liegt bei 61—62°. Aus Wasser, in welchem dasselbe löslicher ist, krystallisirt es in feinen hellgelben Nadeln. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Die Salze der zwei Dinitroverbindungen zeigen charakteristische Unterschiede, besonders verschieden sind die Barytsalze, welche sich sogleich durch ihre ungleiche Löslichkeit auszeichnen u. durch diese Eigenschaft von einander getrennt werden können. Das Barytsalz des bei 61—62° schmelzenden Dinitrophenols bildet hellgelbe lange Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, etwas löslicher in siedendem. (Ztschr. Chem. [N. F.] **7.** 452.)

P. Jannasch, Zur Kenntniss der Natur der *zwischen 161—169° siedenden Steinkohlentheerölproducte.* Mit heisser conc. Natronlauge völlig von Carbolsäure befreites und dar.

nach anhaltend über Natrium fractionirtes hoch siedendes rohes Theeröl liefert schliesslich zwei ganz constant zwischen 161—165° und 165—169° übergehende Destillate, die bei Behandlung mit Br in der Kälte, gelegentlich der Darstellung von Monobrompseudocumol, mehr oder weniger compacte tafelförmige Krystalle von ungewöhnlicher Grösse in verhältnissmässig beträchtlicher Menge absetzen. Die Krystalle sind ziemlich leicht löslich in Aether und krystallisiren daraus in grossen, das Licht stark brechenden monoklinen Formen von seltener Schönheit und Regelmässigkeit; sie schmelzen bei 86—87° und lassen sich nicht destilliren, indem sie bei höherer Temperatur unter lebhafter Ausstossung von Bromwasserstoffsäure zersetzt werden. Ihre Zersetzung geht übrigens bereits beim Kochen mit Alkohol vor sich, wobei sie sich zwar scheinbar lösen, beim Verdampfen der Flüssigkeit auf ein kleines Volumen aber nur Ausscheidung eines öligen, nicht wieder fest werdenden Productes erfolgt. Leider unterliegt das schöne Präparat schon beim blossen Liegen an der Luft einer rasch um sich greifenden Zerstörung. Verschiedenen Elementaranalysen und Brombestimmungen zu Folge kommt diesen Krystallen die Formel $C_8H_6Br_2O$ zu. Durch Behandlung mit rauchender, sowie stark verdünnter Salpetersäure geben sie Pikrinsäure. Mit Natriumamalgam behandelt, hat Vf. aus der Dibromverbindung ein einfach gebromtes Product erhalten, das sich destilliren lässt (Siedep. 212—216°) und das ausgezeichnete Krystallisationsvermögen mit seiner Muttersubstanz theilt. Es schmilzt bei 38—39°, schwärzt sich aber ebenfalls allmälig beim Aufbewahren. In Aether, Benzol, Chloroform und Alkohol lösen sich diese Krystalle ungemein leicht. Ueber die Natur und Derivate dieser Verbindungen wird Vf. demnächst Ausführlicheres berichten. (Zeitschr. Chem. [N. F.] 7. 453.)

P. Jannasch und **H. Süssenguth**, Ueber *Dibrompseudocumol*. Bei Bromirung von *Steinkohlentheerölpseudocumol* behufs Darstellung und Trennung einer grösseren Menge isomerer Monobromtrimethylbenzole und nachheriger Fractionirung des in bekannter Weise gereinigten Rohproductes beobachteten die Vff. ein vollständiges Erstarren der von 250° an übergehenden und von da rasch bis beinahe 290° hinaufsteigenden Destillate. Ein paarmaliges Fractioniren dieser Krystalle lieferte sehr bald ein zwischen 276—279° constant und ohne Zersetzung siedendes Destillat, welches, um es von den letzten Spuren noch anhaftenden flüssigen Productes zu befreien, einige Male zwischen Fliesspapier tüchtig durchgepresst und dann aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Krystalle sind in kaltem Alkohol wenig löslich, leichter in kochendem, woraus sie in langen dünnen Nadeln anschiessen. In Aether, Benzol und Chloroform sehr leicht löslich. Einer Brombestimmung zufolge besitzen dieselben die Zusammensetzung $C_9H_{10}Br_2$. Im Aeussern waren erwähnte Nadeln kaum von dem von Fittig zuerst dargestellten Dibrommesitylen zu unterscheiden, für isomere Verbindungen aber nicht unbedeutende Differenzen traten hervor im Schmelz- u. Siedep., welchen ersteren die Vff. ganz constant zwischen 63—64° und letzteren nicht minder scharf bei 277—278° auffanden. Sie haben, um jeden Zweifel zu beseitigen, die Krystalle wiederholt umkrystallisirt und ebenso oft Schmelz- und Siedepunkt von Neuem bestimmt und zwar immer mit anderen Thermometern, indess ohne irgend welche erhebliche Unterschiede constatiren zu können, weshalb sie sich, gestützt auf diese Thatsachen, veranlasst sehen, die erhaltene Verbindung als ein mit dem *Dibrommesitylen* von Fittig *isomeres dibromirtes Trimethylbenzol* zu betrachten. Eine genauere Untersuchung behalten sich die Vff. vor. (Ztschr. Chem. [N. F.] 7. 454.)

John Stenhouse beschreibt in einer ausführlicheren Mittheilung über *Abkömmlinge des Orcins und Resorcins* ausser den schon früher (C.-Bl. 1871. 452) erwähnten Verbindungen noch die folgenden: Pentabromorcin, $C_7H_3Br_5O_2$, wird leicht durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Orcin erhalten. Es ist beinahe unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol und ziemlich löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff; aus letzterer Lösung wird es in sehr grossen, fast farblosen Krystallen erhalten. Es schmilzt bei 126° und scheint sich mit siedendem Wasser in ähnlicher Weise zu zersetzen wie das Pentachlororcin. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, löst es sich allmälig unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure und Brom, es löst sich wie die entsprechende Chlorverbindung in heisser Salpetersäure und scheidet sich aus der Lösung beim Abkühlen in Krystallform wieder aus. Doch wird es hierbei weit leichter zersetzt. Mit amorphem Phosphor und mässig conc. Jodwasserstoffsäure erhitzt, zersetzt es sich sehr rasch, wahrscheinlich unter Rückbildung von Orcin. Mit sehr verdünnter Jodwasserstoffsäure, welche ungefähr 1 p. c. Jod und überschüssigen amorphen Phosphor enthält, geht die Zersetzung langsamer von Statten unter Abscheidung eines öligen Körpers, welcher beim Erkalten erstarrt und nichts Anderes als das von St. beschriebene und später von Laurent und Gerhard untersuchte Tribromorcin ist. — *Pentabromresorcin*, $C_6HBr_5O_2$, wird erhalten durch Behandlung einer Lösung von Resorcin mit Brom und Wasser. Im reinen Zustande bildet es grosse farblose, prismatische, schwach gelbe Krystalle, schmilzt bei 113,5°, ist fast unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Aether und Alkohol und wird aus letzterer Lösung durch Wasser gefällt; es ist ebenfalls leicht löslich in kaltem Benzol und heissem Petroleum, aus welchem es

beim Erkalten grösstentheils wieder auskrystallisirt. Mit Jodwasserstoffsäure behandelt giebt es farblose Nadeln, wahrscheinlich Tribromresorcin. (Chem. News **25.** 1.)

R. Fittig, Ueber die *gebromte Benzolsulphosäure*. Garrick hat früher (Ztschr. Chem. [N. F.] **5.** 549) durch directe Substitution der Benzolsulphosäure eine gebromte Sulphosos. dargestellt und mit der von Couper aus Brombenzol erhaltenen verglichen, wodurch er zu dem Schlusse gelangte, dass die beiden Säuren isomer, nicht aber identisch sind. Von der Couper'schen Säure war nachgewiesen, dass sie der Para-Reihe angehöre, bei der von Garrick erhaltenen und *Isobrombenzolsulphosäure* genannten Säure aber war es nicht gelungen, durch Schmelzen mit Kalihydrat eine gut charakterisirte Verbindung zu erhalten, welche über die Constitution Aufschluss geben konnte. Einige Reactionen liessen vermuthen, dass Hydrochinon entstanden sei und die Säure der Orthoreihe angehöre. Um dies näher zu prüfen, hat Vf. **A. Wölz** veranlasst, Garrick's Versuche zu wiederholen und ist dabei zu der Ueberzeugung gelangt, dass beim Schmelzen mit Kalihydrat nur Resorcin, kein Hydrochinon entsteht. Ausserdem hat Wölz noch das Kaliumsalz der sogen. Isobrombenzolsulphosäure mit Cyankalium destillirt. Dabei wurden zwei Verbindungen in ungefähr gleicher Menge erhalten, eine flüssige und eine krystallinische. die sich durch Destillation mit Wasser leicht annähernd von einander trennen liessen. Die flüssige Verbindung ging gleich anfänglich mit den Wasserdämpfen über, während die feste viel weniger flüchtig war. Die flüssige war etwas schwerer als Wasser und besass vollständig den Geruch des Bittermandelöles, aber bei anhaltendem Schütteln und langer Berührung mit einer concentrirtem Lösung von saurem schwefligsauren Kalium blieb sie völlig unverändert. Beide Verbindungen wurden darauf getrennt, mit alkoholischem Kali behandelt, beide entwickelten reichlich Ammoniak, die flüssige lieferte reine Benzoësäure und die feste Terephtals. Es war demnach beim Behandeln der gebromten Säure ein Gemenge von Benzonitril und Paradicyanbenzol entstanden. Dieses Resultat steht in vollkommenem Einklange mit dem beim Schmelzen mit Kalihydrat erhaltenen, und es zeigt, dass weder auf die eine noch auf die andere Weise eine der Orthoreihe angehörende Substanz zu erhalten ist. Trotz den grossen Verschiedenheiten, welche Garrick bei den Salzen der beiden Säuren beobachtet hat und trotzdem, dass die von seiner Untersuchung herrührenden und noch in Fittig's Händen befindlichen Salze der Isobrombenzolsulphosäure total anders aussehen, als die entsprechenden der Couper'schen Säure, scheint dem Vf. jetzt doch eine sorgfältige Wiederholung der Garrick'schen Versuche erforderlich zu sein, bevor irgend ein Schluss aus den oben beschriebenen Thatsachen gezogen werden darf. (Ztschr. Chem. [N. F.] **7.** 449.)

Otto Stüber, Ueber das *Tribromanilin*. Tribromanilin, durch Behandlung von salzsaurem Anilin mit Brom erhalten, wurde in kleinen Portionen in Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt war, eingetragen. Die Reaction beginnt schon in der Kälte; erwärmt man die Flüssigkeit, so entwickeln sich Ströme von Stickstoff und Aldehyd und beim Erkalten scheiden sich reichlich lange, seideglänzende, braune Nadeln aus; dieselben werden abfiltrirt und aus dem Filtrate das gelöst Gebliebene durch Fällen mit Wasser oder durch weiteres Eindampfen gewonnen. Es gelingt nicht, selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren, den Farbstoff zu entfernen; der Körper wurde daher abgepresst und destillirt. Durch Umkrystallisiren des Destillates aus siedendem Alkohol erhält man die Substanz leicht in feinen blendend weissen Nadeln. Der Körper schmilzt in reinem Zustande bei 118,5° C. u. löst sich wenig in kaltem, schwierig selbst in siedendem Alkohol. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Tribrombenzols. Dasselbe sublimirt schon im Wasserbade langsam in weissen, der sublimirten Benzoësäure ähnlichen breiten Nadeln. Das bisher einzig bekannte Tribrombenzol schmilzt bekanntlich bei 44° C. und ist demnach von dem hier erhaltenen Körper durchaus verschieden. Was die Stellung der Bromatome in dem neuen Tribrombenzol betrifft, so bleibt die Wahl nur zwischen den Formeln 1, 2, 3 und 1, 3, 5; denn da das bisher bekannte, bei 44° schmelzende Tribrombenzol durch Bromirung des festen Dibrombenzols entsteht und dieses nach den Versuchen von V. Meyer (C.-Bl. 1871. 311) der Teraphtalsäure entspricht und also der 1,4-Reihe angehört, so kommt jenem die Formel 1, 2, 4 zu (das ist die des Pseudocumols), und der vom Vf. erhaltene Körper kann daher nur dem Mesitylen oder dem bisher unbekannten 1, 2, 3-Trimethylbenzol entsprechen. (Ber. Chem. Ges. **4.** 961.)

V. Meyer und **O. Stüber**, Substitution der *aromatischen Amine*. M. hat vor einiger Zeit (C.-Bl. 1871. 309) nachgewiesen, dass Cl, Br, J und NO_2, wenn sie in die aromatischen Amine eintreten, die Nähe der NH_2-Gruppe suchen. Die Vff. wollten nun die Grenzen dieser Regel kennen lernen, indem sie versuchten, die Processe aufzuklären, welche stattfinden, wenn anders wirkende Kräfte sich der anziehenden Wirkung, die die Amidgruppe auf Cl, Br etc. ausübt, entgegenstellen, und zwar haben sie als entgegenwirkende Kraft die Abstossung benutzt, die 2 Bromatome beim Eintritte in das Benzol aufeinander ausüben. Es war die Frage: Welches ist die Constitution des Dibromanilins, welches entsteht, wenn man in Anilin resp. Acetanilid 2 Bromatome einführt? Das Dibrombenzol hat nach M's. Untersuchungen die Stellung 1,4 (C.-Bl. 1871. 311); wenn nun bei der Bildung des Dibromanilins die diese Stellung veranlassende Abstossung der Bromatome überwiegt, so muss

das Dibromanilin die Stellung 1, 2, 5 besitzen; überwiegt dagegen die Anziehung der Amidgruppe, so muss auch das zweite Bromatom sich ihr benachbart stellen, d. h. das Dibromanilin erhält die Stellung 1, 2, 6. Im ersten Falle wäre das Dibromanilin das Amidoderivat des bekannten festen Dibrombenzols, im zweiten Falle würde sich das Dibromanilin von einem anderen Dibrombenzol ableiten; es musste daher die NH_2-Gruppe im Dibromanilin durch Wasserstoff ersetzt und das entstehende Dibrombenzol untersucht werden. Das zu den Versuchen verwandte Dibromanilin wurde auf die gewöhnliche Art, durch Schütteln von reinem, unter Wasser vertheiltem Acetanilid mit 4 Atomgewichten Brom, und Zersetzen des so erhaltenen Dibromacetanilids mit alkoholischer Kalilösung erhalten. Nimmt man nicht zu grosse Mengen auf einmal in Arbeit und vermeidet man, durch langsamen Zusatz des Broms, jede Erwärmung, so gelingt es leicht, die hierbei sonst so lästige Harzbildung gänzlich zu vermeiden. Um aus dem Dibromanilin die NH_2-Gruppe zu entfernen, trugen die Vff. dasselbe in mit salpetriger Säure nahezu gesättigten Alkohol ein; die Reaction beginnt schon in der Kälte und wird durch Erwärmen vollendet; unter Entwickelung von Stickstoff und Aldehyd färbt sich die Flüssigkeit tief braunroth und Wasser fällt aus der erkalteten Lösung ein dunkles Oel, welches durch Destillation mit Wasserdämpfen von gleichzeitig gebildetem Harz getrennt, getrocknet und rectificirt wurde. Die so erhaltene Verbindung ergab bei der Analyse die Zusammensetzung $\Theta_6H_4Br_2$, sie ist also ein *flüssiges Dibrombenzol;* dasselbe bildet eine farblose wasserhelle Flüssigkeit von dem angenehmen Geruche der gebromten Benzole, die bei ca. 215° siedet. Es erstarrte nicht in einer Kältemischung von Chlorcalcium und Eis, die die Temperatur —28° C. hatte, auch nicht als es in derselben stehend, mit einem scharfen Glasstabe berührt wurde, oder als man mit demselben bei dieser Temperatur innerhalb der Flüssigkeit an den Wänden des Gefässes kratzte; das Oel blieb vielmehr bei dieser niedrigen Temperatur vollkommmen dünnflüssig. Da hiernach diese Verbindung ganz verschieden von den bekannten, prachtvoll krystallisirten, bei +89° schmelzenden 1,4 Dibrombenzol ist, so ist auch die Verschiedenheit des von Riche u. Bérard aus festem Dibrombenzol erhaltenen Dibromanilins von dem gewöhnlichen Dibromanilin bewiesen, und letzteres kann nicht die Stellung 1, 2 haben. Versuche, welche zur weiteren Forschung der Constitution des flüssigen Dibrombenzols angestellt wurden, haben zu keinem Resultate geführt; der Körper widersteht nämlich der Fittig'schen Methode der Methylirung. Die vollkommen getrocknete Mischung von flüssigem Dibrombenzol und Jodmethyl wurde in trocknem Aether mit Natrium in Berührung mehrere Tage in der Kälte sich selbst überlassen. Es schied sich eine nicht unbeträchtliche Salzmenge ab, die indessen hauptsächlich von der Zersetzung des Jodmethyls herrührte; ebenso wenig konnte durch Erwärmen der Mischung im Wasserbade eine Betheiligung des Dibrombenzols an der Reaction erzielt werden. Es wurde endlich nach einigen Tagen die ätherische Flüssigkeit filtrirt, der Aether im Wasserbade abdestillirt, das hinterbleibende Oel gewaschen, getrocknet und mit eingesenktem Thermometer destillirt; dasselbe enthielt keine Spur eines Kohlenwasserstoffes der Benzolreihe, denn schon die zuerst übergehenden Tropfen sanken im Wasser unter. Dennoch hatte das Dibrombenzol durch die Einwirkung des Natriums eine Veränderung erfahren; dasselbe hatte einen widerwärtigen Geruch angenommen und ging nicht vollständig bei 213° über, sondern zuletzt stieg das Thermometer über 250°, wobei ein ekelhaft riechendes, bräunliches Oel überging; dasselbe trat nur in geringer Menge auf u. die Vff. standen von der Untersuchung desselben ab. Ist es demnach auch nicht gelungen, die benachbarte Stellung auch des zweiten Bromatoms gegen die NH_2-Gruppe im Dibromanilin mit Sicherheit nachzuweisen, so beweisen doch die obigen Versuche mit voller Bestimmtheit, dass, entgegen den bisher vorliegenden Angaben, eine Abstossung der Bromatome, wie man im gewöhnlichen Dibrombenzol beobachtet (1,4), beim Dibromanilin nicht stattfindet. — Ueber flüssiges Dibrombenzol liegen schon 2 Angaben vor: Griess erhielt ein solches durch Erhitzen des β-Diazobrombenzolperbromids mit Soda, von welchem er nur angiebt, dass dasselbe ein in der Kälte nicht erstarrendes Oel bildet. Ferner beobachtete R., dass bei der Darstellung des festen Dibrombenzols sich ein flüssiges Isomeres in sehr geringer Menge bildet. Letzteres steht zwar dem Dibrombenzol der Vff. nahe, zeigt aber doch Abweichungen von demselben. — Die Vff. stellten ferner Versuche an, das aus Dinitrobenzol entstehende *α-Nitranilin* weiter zu nitriren, aber bisher ohne Erfolg. $\frac{S}{T}$ (Ber. Chem. Ges. 4. 956.)

H. Schiff, *Constitution des Aesculins.* Ausführlicher Bericht. (Ann. Chem. Pharm. 161. 71; C.-Bl. 1871. 436.)

C. Méhu, Darstellung von *krystallisirtem Indigblau mittels Phenylsäure.* Das Indigblau wird in den Lehrbüchern als ein in Wasser, Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, verdünnten Säuren u. Alkalien unlöslicher Körper beschrieben. Nach dem Vf. löst es sich in starkem, siedendem Alkohol auf, ebenso in Methylalkohol. In allen Fällen erhält man beim Abkühlen einige Krystalle des Farbstoffes, die sich unter dem Mikroskope erkennen lassen. Die Phenylsäure löst das Indigblau ebenfalls leicht und die Lösung scheidet beim Abkühlen den grösseren Theil in Form von Krystallen ab; die kalte Lösung des Indigblaues in Phenylsäure ist intensiv purpurblau. Um das Erstarren der Phenylsäure

während des Abkühlens zu verhüten, kann man Alkohol zufügen, welcher den grössten Theil des Farbstoffes fällt. Man kann zu dem Zwecke auch Campher (1/15 von der Phenylsäure) anwenden, welcher letztere ebenso flüssig erhält wie die Benzoësäure und die krystallisirte Essigsäure. Durch eine Operation mit 500 Grm. Phenylsäure lassen sich 2 Grm. reines Indigblau darstellen, dessen Krystalle unter dem Mikroskope in seltener Vollkommenheit und mit blossem Auge tief blau und mit einem Kupferschimmer bedeckt erscheinen. (Journ. Pharm. Chim. [4] **40.** 412.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

John Goodmann, Ueber das *Fibrin*, seine Entstehung und Entwickelung im thierischen Organismus. (Chem. News **25.** 4. 17.)

F. Bechamp hat Untersuchungen über die *Fermente* angestellt und schliesst aus denselben, dass organisirte Fermente sich in Flüssigkeiten entwickeln können, die absolut frei von Eiweisssubstanzen sind. Der von Liebig in Abrede gestellte Versuch Pasteur's wird hierdurch bestätigt. (C. r. **74.** 117.)

E. Peligot, Ueber die Vertheilung von *Kali und Natron in den Gewächsen*. (Ann. Chim. Phys. **23.** 406; C.-Bl. 1870. 214.)

C. Méhu, Ueber ein *violettes Harnsediment*. Vf. hatte Gelegenheit einen an Farbstoff ziemlich armen Harn zu beobachten, welcher ein violettes Sediment enthielt. Dieser Harn hatte einen geringen Eiweissgehalt, war stark alkalisch und sehr übelriechend. Durch Chlorwasserstoffsäure wurde er violett, doch mitunter blieb diese Reaction aus oder zeigte sich nur sehr schwach. Um den Farbstoff auszuziehen, wurde der Harn mit Aether und Chloroform geschüttelt. Beide Flüssigkeiten färbten sich damit violett, und hinterliessen beim Abdampfen den Farbstoff. Um aus demselben die blaue Substanz von der rothen zu trennen, wurde die alkalische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam in einer mit einem Papierblatte bedeckten Schale verdampft. Der blaue Farbstoff setzte sich ziemlich fest an den Wänden des Gefässes ab, so dass er leicht von dem rothen getrennt werden konnte. Letzterer scheint die Löslichkeit des blauen zu befördern, denn dieser ist im isolirten Zustande weniger löslich. Die violette oder violetrothe Lösung der gemengten Farbstoffe in Alkohol wird durch Chlorwasserstoffs. nicht geändert, durch Chlor ebenso wie durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium vollständig entfärbt; aber die durch letzteres Reagens entfärbte Lösung nimmt allmälig ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Die rothe Substanz löst sich leicht in Aether, Alkohol und Chloroform, nicht in Wasser; doch scheint stark ammoniakalisches Wasser lösend einzuwirken. Ihr Färbevermögen ist ausserordentlich gross und ihre alkoholischen oder ätherischen Lösungen haben das Ansehen einer concentrirten Lösung von Carmin in Ammoniak. Die blaue Substanz ist ebenfalls in Wasser unlöslich und weniger löslich in Alkohol als die rothe; sie löst sich schwer in Chloroform und Aether und färbt diese Flüssigkeiten mehr violett als rein blau, weil es dem Vf. nicht möglich war, die rothe Substanz vollständig davon abzuscheiden. Der blaue Farbstoff löst sich in concentrirter Schwefelsäure besonders bei gelinder Wärme wie das Indigblau, und wird durch Chlor sowie durch salpetrige Dämpfe entfärbt. Durch Wasser verdünnt setzt diese schwefelsaure Lösung den grössten Theil der färbenden Elemente ab. Aus der heissen alkoholischen Lösung scheidet sich beim Erkalten der blaue Farstoff krystallinisch ab. (Journ. Pharm. Chin. [4] **40.** 408.)

Explosive pharmaceutische Präparate. Mitunter werden Mischungen verschrieben, welche wegen ihres Gehaltes an Sauerstoff abgebenden Körpern explosionsfähig sind. Pillen z. B., in England verschrieben, deren jede aus 1/2 Gran salpetersaurem Silber, 1/6 Gran Extr. nuc. vom. und 1/2 Gran salzsaurem Morphin mit Cons. ros. u. Extr. gent. bestehen, explodirten nach sehr kurzer Zeit mit beträchtlicher Wärmeentwicklung. Der gleiche Fall ereignete sich in der Praxis eines englischen Arztes (Dr. Jackson in Nottingham), welcher Pillen aus 4 Gran salpetersaurem Silber, 1 Gran salzsaurem Morphin und Extr. gent. verschrieben hatte. Die betreffende Patientin, welche die Schachtel bei sich verwahrte, wurde durch die nach kurzer Zeit eintretende Explosion heftig verbrannt. Pillen aus salpetersaurem Silber und Kreosot oder Carbolsäure erhitzen sich stark und fangen sogar Feuer. Selbstverständlich treten derartige Erscheinungen unter Anwendung von chlorsaurem Kali noch energischer auf. (Journ. Pharm. Chim. [4] **40.** 445.)

Bericht über die *Fabrication des Benzols, des Nitrobenzols, des Anilins und des Fuchsins*, in gesundheitspolizeilicher Hinsicht. (Journ. Pharm. Chim. [4] **40.** 449.)

Boutron, Instruction für die Einhaltung der Vorsichtsmaassregeln, welche nöthig sind, wenn man *Reparaturen an den Bleikammern* der Schwefelsäurefabriken vorzunehmen hat. (Journ. Pharm. Chim. [4] **40.** 455.)

Rendu, Beobachtung eines *Vergiftungsfalles mit Carbolsäure*. (Journ. Pharm. Chim. [4] **40.** 456.)

Patrouillard, *toxikologische Untersuchung über die Carbolsäure*. (Journ Pharm Chim. [4] **40.** 459.)

8. Technische Chemie.

Georg Lunge, Zur Wiedergewinnung der *Salpetersäure in der Schwefelsäurefabrication*. Auf die Einwände von Fr. Bode (C.-Bl. 1872. 37) gegen die Anwendung der Glover'schen Thürme bemerkt Vf. Folgendes. Zunächst hebt er hervor, dass er und Bode bei der Besprechung dieser Erfindung nicht auf gleichem Standpunkte stehen. Was er beschrieben habe, sei eine wirklich praktisch ausgeführte und seit Jahren in Betrieb befindliche Fabrikanlage, wie sie in England schon bei der Fabrication von 2—3 Millionen Centner Schwefelsäure im Jahre im Gebrauche ist. Am Tyne arbeiten jetzt, mit einer einzigen Ausnahme, alle irgendwie bedeutende Fabriken nach diesem Verfahren, und in Lancashire, wo es erst kürzlich bekannt geworden ist, führt ein Fabrikant nach dem anderen dasselbe ein. Bode scheint nicht zu behaupten, dass das Glover'sche Verfahren dem von ihm empfohlenen, der Concentration in auf die Kiesöfen gesetzten Pfannen, nachstehe, er bemüht sich vielmehr nur nachzuweisen, dass das letztere Verfahren dem ersteren gleichstehe. Dies ist jedoch nach dem Vf. nicht der Fall. Ausser anderen Argumenten für diese Ansicht hebt Vf. namentlich auch hervor, dass man in dem Glover'schen Thurme bis auf 62° B. concentriren kann; und selbst angenommen, man könne in den Bleipfannen über den Kiesöfen bis 60° concentriren, so ist von da bis auf 62° noch ein weiter Schritt. Wenn Bode ferner behauptet, dass der Verlust durch entweichende Schwefelsäuredämpfe bei der Concentration in Pfannen zu gering sei, um überhaupt in Anschlag gebracht zu werden, so beruht dies auf ziemlich vagen Annahmen, und jedenfalls findet doch einiger Verlust statt, welcher im Glover'schen Thurme ganz vermieden wird. Noch wichtiger aber erscheint dem Vf. der Verlust an salpetriger Säure, welche ja bekanntlich in der Kammersäure sehr häufig vorhanden ist, und welche bei der Pfannen-Concentration verloren gehen muss, aber im Glover'schen Thurm dem Process erhalten bleibt. Bode's Annahmen, dass der Thurm den Zug verhindere, ist bei regelrechter Schichtung der Füllung und hinreichendem Querschnitte völlig unbegründet. Was endlich Reparaturbedürftigkeit betrifft, hat Vf. für seinen Theil mit Pfannen immer sehr schlechte Erfahrungen gemacht. Ein wohlgebauter Glover'scher Thurm dagegen verursacht sehr wenige Unterhaltungskosten, da die Säure und die heissen Gase nicht unmittelbar mit dem Blei in Berührung kommen. Nach weiter gemachten Erfahrungen möchte er, wo es die Localumstände zulassen, eine Entfernung des Thurmes von den Kiesöfen von 20—30 Fuss für die passendste halten. Wo man weiter gehen muss und findet, dass die Gase zu kühl in den Thurm gelangen, wird man sich wohl in den meisten Fällen durch die Anlage eines Paares von Kiesöfen unmittelbar vor dem Thurme helfen können. (Polyt. Journ. **202**. 532.)

Th. M. Drown, Ueber die Mittel zur Herstellung eines *gleichmässigen Bessemerstahls*. Die Mittel, die zu diesem Zwecke zu Gebote stehen, sind: Das Aussehen der Flamme, das Aussehen der Schlacke, das Spectrum der Flamme und die Prüfung des Stahles selbst. Vf. beschränkt sich bei seinen Betrachtungen auf den 3. Punkt. In Bezug auf den praktischen Werth des Spectroskops sind die Theoretiker wie Praktiker noch verschiedener Meinung. In Deutschland, wo man diesen Gegenstand mit der grössten Aufmerksamkeit verfolgt hat, nimmt man allgemein an, dass das Mangan die Ursache für das Auftreten der wohlbekannten dunklen Linien ist, welche das Spectrum der Bessemerflamme charakterisiren. Allein dies kann nicht die einzige Ursache sein, denn man bemerkt die charakteristischen Linien sehr deutlich, wenn englisches Roheisen verblasen wird, welches beim Beginn der Operation weniger Mangan enthält, als das deutsche, in dem Augenblick, wo das Blasen zu Ende ist, und die dunklen Linien aus dem Spectrum vollständig verschwunden sind. Roscoe sieht als die Ursache dieser Linien den Kohlenstoff an, welcher bekanntlich unter verschiedenen Umständen verschiedene Spectren giebt. Doch welches auch immer die wahre Ursache hiervon sein mag, so steht doch fest, dass das Verschwinden der Linien nahezu in dem Zeitpunkte eintritt, in welchem das Eisen frei von Kohlenstoff ist. In Deutschland erkennt man dem Gebrauche des Spectroskops eine hohe praktische Bedeutung zu, während man demselben in England im Allgemeinen nur ein wissenschaftliches Interesse zugesteht. Doch findet das Instrument auch seine Vertheidiger, so nameutlich Snelus und Bragge. Ersterer bestätigt, dass sich mit ihm nicht nur der Augenblick der Entkohlung beobachten lässt, sondern hält es auch für möglich, schon beim Beginn oder während des Blasens vorauszusagen, wie lange man bis zur vollkommenen Entkohlung noch zu blasen habe. Br. berichtet, dass das Spectroskop in den Atlas Works täglich in Gebrauch ist und sehr zufriedenstellende Resultate liefert. — Zwischen den deutschen und englischen Bessemerwerken bestehen in Bezug auf die Dauer des Blasens grosse Verschiedenheiten. Im Allgemeinen ist dieselbe in Deutschland in der Regel weit länger und die Hitze weit grösser als in England. Die Ursache hiervon liegt in der Einrichtung der Converter. Vergleicht man den Gesammtdurchschnitt der Oeffnungen, durch welche die Luft eingeblasen wird, mit der Menge des zu verarbeitenden Metalls, so ergeben sich sehr verschiedene Zahlen. Es kommen auf die Tonne Eisen in Königshütte 0,80, in Neuberg 1,43, in Zwickau 1,71, in Heft 1,83, in Crewe

3,18 und in Dowlais 3,44 Quadratzoll Gebläseöffnung. Also ist letztere in England durchschnittlich doppelt so gross als in Deutschland. Die Folge davon ist, dass die Entkohlung langsamer von Statten geht und daher auch der Zeitpunkt, in welchem die Linien verschwinden, genau zu beobachten ist. Denn wenn in dem letzten Zeitpunkte des Processes die Oxydation des Kohlenstoffs sich rasch vollendet, wie es in England der Fall ist, so tritt das Verschwinden der Linien fast momentan ein und liefert keinen besseren Anhaltepunkt für die Beendigung des Blasens als die Verkürzung der Flamme, mit der es zusammenfällt; wenn dagegen die Oxydation, wie in Deutschland, langsamer verläuft, so verschwinden die Linien allmälig und man kann nach der Schärfe derselben den Grad der Entkohlung beurtheilen. Ein anderer Nachtheil liegt darin, dass man gegen das Ende des Processes den Bedarf an Luft im Verhältniss zu dem noch vorhandenen Kohlenstoff und Silicium weniger genau abmessen kann. Denn wenn diese Elemente nur noch in geringer Menge vorhanden sind, so sind sie nicht mehr im Stande. das Eisen bei Anwendung von viel Luft vor Oxydation zu schützen. Ob die Hitze der Charge auf die Anwendbarkeit des Spectroskops Einfluss übt, kann nicht mit Sicherheit behauptet werden, doch scheint eine höhere Temperatur für die Beobachtung günstiger zu sein. Die einzigen Angaben, die hierüber vorliegen, rühren von Bleichsteiner von der Maximilianshütte in Bayern her, welcher mittheilt, dass bei heissen Chargen, bei denen sich viel Rauch entwickelt, das Bessemerspectrum vor der vollständigen Entkohlung verschwindet, während bei kalten, weniger Rauch gebenden Chargen dieses Verschwinden mit der vollständigen Entkohlung zusammenfällt. Wie schon gesagt, ist die Hitze der Chargen im Allgemeinen grösser als in England; Vf. bemerkt, dass er sie selbst in Zwickau beobachtet habe, wo die Flamme im letzten Stadium des Blasens ein so intensives Licht giebt, dass die Anwendung gefärbter Gläser zum Schutze der Augen unerlässlich ist. Die Ursache der höheren Temperatur, welche man in Deutschland erreicht, ist ziemlich dunkel. Im Allgemeinen hängt die Hitze beim Bessemerprocess von folgenden Umständen ab: 1. von der Temperatur des in den Converter fliessenden Metalls; 2. von der Oxydation des Siliciums, welches nach Jordan 6382,4 Wärmeeinheiten per Kilogrm. entwickelt; 3. von der Oxydation des Eisens. das 757 Wärmeeinheiten giebt, wenn es in Eisenoxydul verwandelt wird; 4. von der Oxydation des Mangans zu Oxydul, das ungefähr denselben Wärmeeffect wie das Eisen giebt; und 5. von der Oxydation des Kohlenstoffs zu Kohlenoxyd, wodurch nur 475,2 Wärmeeinheiten per Kilogrm. entwickelt werden. Die Hauptquelle für die Erhitzung in Folge des Blasens bildet also die Oxydation des Siliciums und gerade hieran ist das englische Roheisen reicher als das deutsche; weniger Einfluss kann dem Mangan beigemessen werden, da es nur das Eisen in der Schlacke ersetzt und der thermische Effect beider Metalle gleich ist. Vf. glaubt, dass die niedrigere Temperatur der Chargen in England möglichen Falls von der grösseren Anzahl und in Folge dessen dem grösseren Querschnitt der Lufteinströmungsöffnungen herührt. Dieser Umstand kann zur Folge haben, dass ein Theil der Luft durch das Eisen geht, ohne seines Sauerstoffs vollstänberaubt zu werden. Wenn man bedenkt, dass die Höhe des flüssigen Eisens im Converter nur 12–14 Zoll beträgt und dass der Luftstrom eine grosse Heftigkeit besitzt, so scheint jene Annahme nicht unmöglich. Zwar hat Snelus die Bessemergase analysirt (C.-Bl. 1871. 778) und keine Angaben über die Gegenwart von freiem Sauerstoffe gemacht, so dass es scheint, als ob letzterer vollständig absorbirt wäre, aber da seine Versuche nicht zum Zwecke der Feststellung dieses Umstandes unternommen worden sind, so kann man dieselben immerhin als nicht völlig entscheidend ansehen. (Chem. N. **25**. 13.)

C. Haughton Gill, Ueber die *Darstellung und Raffination des Zuckers;* Vorlesung. (Chem. N. **25**. 27.)

Lisegang, Ueber *Eiweissunterlage bei Collodionplatten.* (Phot. Arch. **12**. 273.)

Th. Sutton, *Woodbury's neues Druckverfahren.* (Phot. Arch. **12**. 274.)

J. R. Clemons, *Campher im Positiv-Silberbade.* (Phot. Arch. **12**. 274.)

A. Reiche, Ueber Springmühl's *Natrium-Spreng-Apparate.* (Polyt. Journ. **202**. 538.)

F. Moigno theilt mit, dass das *Hydrooxygenlicht* von Tessié du Mothay jetzt an einigen Orten der Boulevards in Paris mit grossem Erfolge in Anwendung gebracht ist. (Les Mondes, Déc. 1871.)

George's *Gasöfen* zur Zimmerheizung. (Polyt. Journ. **202**. 552.)

Ueber die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern,

von

Ed. Linnemann.

Reduction der Ameisensäure zu Formaldehyd und Methylalkohol, von Ed. Linnemann u. V. v. Zotta.* (C.-Bl. 1871. 178.) Trockner ameisensaurer Kalk wurde in einer kurzen Verbrennungsröhre bei mässiger Temperatur der trocknen Destillation unterworfen. Die entweichenden Dämpfe und Gase passiren gute Kühlröhren, dann Vorlagen, treten von Wasser gewaschen in eine mit Wasser gefüllte Woulf'sche Flasche und gehen dann in eine mehrere Fuss lange mit Bimsstein gefüllte Röhre, in der sie herabrieselndem Wasser begegnen. Das in den Vorlagen gesammelte Destillat wurde mit dem Waschwasser der Gase gemischt und mit einem 5procentigen Natriumamalgam zusammengebracht, mit Pottasche gesättigt und abdestillirt. Das entwässerte alkoholische Destillat erwies sich als *Methylalkohol*, aus welchem durch Einwirkung von wässriger Jodwasserstoffsäure Jodmethyl erhalten wurde. Hierdurch ist der Beweis geliefert, dass die Ameisensäure ganz in derselben Weise in Aldehyd und Methylalkohol umgewandelt werden kann, wie dies seit längerer Zeit für die Essigsäure bekannt war (C.-Bl. 1869. 1025). Der Methylalkohol also lässt sich nicht nur aus Blausäure, wie das früher gezeigt wurde (C.-Bl. 1868. 390), sondern auch aus Kohlenoxyd oder Ameisensäure künstlich darstellen. (C.-Bl. 1871. 145.)

Synthese des normalen Propylalkohols, von Linnemann. Die Umwandlung der Propionsäure in Propylalkohol ist von dem Vf. bereits früher (C.-Bl. 1869. 892) besprochen. Zur nochmaligen Ermittlung der Ausbeute an Propylalkohol aus einer gegebenen Menge von Propionsäure hat er neuere Versuche angestellt. 100 Grm. Propionsäure geben 57 Grm. Propionsäurechlorid. Diese erfordern zur Umwandlung in Anhydrid entweder 72 Grm. propionsaures Natron oder 55 Grm. Propionsäure. Beide liefern zusammen 76 Grm. rohes Anhydrid und diese liefern 3,2 Grm. rohen Alkohol und gestatten wieder 76 Grm. Propionsäure aus dem Natronsalz abzuscheiden. Somit liefern nach Abzug der wiedergewonnenen Propionsäure 79 Grm. Propionsäure, 3,2 Grm. Propylalkohol oder 100 Grm. Propionsäure 4 Grm. Alkohol.

Reduction der Propionsäure zu Propylaldehyd und Propylalkohol. Die Propionsäure wurde durch Destillation eines Gemenges von propionsaurem und ameisensaurem Kalk in Propylaldehyd verwandelt. 100 Grm. Propionsäure liefern 14 Grm. Propylaldehyd vom Siedepunkte 41—55°. Dieser wurde mit geglühter Pottasche entwässert und fractionirt und dadurch von dem Siedepunkte 48,77° erhalten. Farblose, leicht bewegliche, äusserst rasch verdunstende und dabei starke Kälte erzeugende Flüssigkeit, erstickend und ausgesprochen nach Aldehyd riechend. Spec. Gew. 0,8074 bei 21°; nicht in allen Verhältnissen in Wasser löslich, sondern erfordert bei 20° 5 Volumtheile Wasser zu seiner Auflösung; löst sich unter beträchtlicher Erwärmung in einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natron auf und wird durch Soda unverändert wieder abgeschieden. Pottasche in verdünnter Lösung bräunt und zersetzt den Aldehyd bereits in beträchtlichem Grade. Aus der concentrirten wässrigen Lösung lässt er sich dagegen durch Pottasche, wenn man jede Erhitzung vermeidet, abscheiden und auch trocknen, indem er dabei kaum verändert wird. Kohlensaurer Kalk wirkt erst beim Kochen auf die Verbindung des Aldehyds ein, dabei wird indessen keine Spur von Aldehyd frei. Beim Neutralisiren mit Aetzkalilösung bis zur schwach alkalischen Reaction tritt auch selbst bei Vermeidung der geringsten Erwärmung keine Spur von Aldehyd auf. Das Oel, welches sich unter diesen Umständen abscheidet, fängt nach dem Entwässern mit Pottasche erst bei 120° reichlich zu sieden an, und die Hauptmenge geht von da bis 125° über. Durch Behandlung mit Natriumamalgam wurde hierauf der Aldehyd in Propylalkohol übergeführt.

Die reinen normalen Propylverbindungen von Ed. Linnemann. *Propylalkohol* ist eine farblose, bereits etwas dickliche, stark lichtbrechende und stark alkoholisch riechende Flüssigkeit. Sie brennt leicht mit nicht russender, aber stark leuchtender Flamme. Der Alkohol, welcher nach allen Verhältnissen in Wasser löslich ist, wird auch bei 20° nicht fest und ist optisch-inactiv. Sein spec. Gewicht wurde bei 15° zu 0,8066 gef. u. der corr. und red. Sdpkt. liegt bei 97,41°. Der Alko-

* Fortsetzung von C.-Bl. 1868. 385 folg.; 1869. 891, 897, 900, 1023; 1870. 367, 370, 449.

hol wurde durch Verseifen von ganz reinem benzoësauren Propyläther vom c. u. r. Sdpkt. 229,47° dargestellt. Der so erhaltene Alkohol wird zunächst zweimal über geglühte Pottasche destillirt, dann mit 25 p. c. feingepulvertem Aetzbaryt versetzt, das Ganze 10 Stunden auf 105—110° erhitzt und zuletzt vom Aetzbaryt abdestillirt.

Benzoësaurer Propyläther ist eine farblose, dickliche, sehr stark lichtbrechende, fast geruchlose Flüssigkeit, deren Dampf indessen zum Husten reizt. Der Aether löst etwas, jedoch sehr wenig Wasser auf, in welchem er selbst so gut wie unlöslich ist; spec. Gew. 1,0316 bei 16°; c. u. r. Sdpkt. bei 229,47°. Verwendet man zu seiner Darstellung gefälltes und nach dem Trocknen durch ein Sieb getriebenes benzoësaures Silber zu $1^1/_2$ Aeq. auf 1 Aeq. Jodpropyl, und nimmt von diesem je 100 Grm. auf einmal in Reaction, so findet allmälig solche Wärmeentwicklung statt, dass man kühlen muss. Nach Vollendung der Hauptreaction erhitzt man noch eine Stunde am Rückflusskühler im kochenden Wasserbade, zieht den Benzoëäther mit reinem Aethyläther aus, wäscht die ätherische Lösung mit Kalilauge, dann sehr gut mit Wasser und trocknet mit Pottasche.

Essigsaurer Propyläther ist eine farblose, leicht bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, dem Essigäther ähnlich, zugleich etwas nach Obst riechend; brennt mit leuchtender Flamme; löst bei 16° etwa 0,05 seines Volumens Wasser auf und ist bei derselben Temperatur in 60 Vol. Wasser auflöslich; mit gleichem Volum Wasser giebt er beim Schütteln eine Emulsion, welche sich nur sehr schwierig klärt. C. u. r. Sdpkt. bei 101,98°; spec. Gew. 0,8992 bei 15°. Er wurde durch Einwirkung von Jodpropyl auf essigsaures Silber dargestellt. Man verwendete $2^1/_2$ Aeq. essigsaures Silber auf 1 Aeq. Jodpropyl und erhitzte das Gemenge am Rückflusskühler 3 Stunden im kochenden Wasserbade. Darauf versetzte man den Kolbeninhalt mit Wasser und destillirte den leicht flüssigen Essigäther mit den Wasserdämpfen ab. Er wird von dem mit übergegangenen Wasser abgehoben, mit Pottasche entwässert und nochmals 2 Stunden mit dem doppelten Gewichte essigsauren Silbers im Wasserbade erhitzt und hierauf in gleicher Weise wieder abgeschieden. Erst jetzt ist der Aether gänzlich jodfrei. Er wird nun mit etwas Kalilösung, dann anhaltend mit 4 Vol. Wasser gewaschen, mit Pottasche entwässert, destillirt, mit P_2O_5 gänzlich entwässert, zunächst noch einmal destillirt und nun fractionirt. An rohem unfractionirten Aether erhielt man 85 p. c. der Theorie.

Propionsaurer Propyläther. Farblose, leicht bewegliche und sehr flüchtige Flüssigkeit. Löst etwas Wasser und ist selbst in Wasser nicht ganz unlöslich. Riecht schwach, erst einfach ätherisch, dem essigsauren Aethyläther ähnlich, zugleich aber sehr lieblich nach Birnen. C. u. r. Sdpkt. bei 122,44; spec. Gew. 0,8885 bei 13°. Wurde in gleicher Weise wie der Essigäther gewonnen.

Buttersaurer Propyläther. Farblose, anderen Buttersäureäthern ähnlich riechende Flüssigkeit, die leicht etwas Wasser löst, in Wasser aber sehr schwer löslich ist; C. u. r. Sdpkt. bei 143,42°; spec. Gew. 0.8789 bei 15°.

Jodpropyl. Farblose leicht bewegliche, stark lichtbrechende, dem Jodäthyl ähnlich riechende Flüssigkeit, welche sehr rasch verdunstet. Löst etwas Wasser bis zum Trübwerden und wird dann nur von P_2O_5 leicht und vollständig entwässert; c. u. r. Sdpkt. bei 102,20°; spec. Gew. 1,7610 bei 16°. Das Jodpropyl war aus dem ganz reinen Propylalkohol vom c. u. r. Sdpkt. 97,41° dargestellt. Man leitete erst unter Abkühlen, dann unter Erhitzen bis zur vollständigen Sättigung gasförmige Jodwasserstoffsäure durch den Alkohol und erhielt so beispielsweise aus 16,8 Grm. Alkohol 45 Grm. Jodür, während die Rechnung 47 Grm. Jodür erwarten liess. Um die vorhandenen Phosphorverbindungen zu zerstören, versetzte man das gewaschene Jodür zunächst mit Jod bis zur bleibenden Färbung, destillirte mit Wasser, wusch das Destillat mit Kalilauge und entwässerte mit P_2O_5. Als das Präparat hierauf fractionirt wurde, fing es bei 101° zu sieden an, der Siedepunkt stieg aber rasch auf 101,33° und bei 101,50° war Alles überdestillirt. Die Fraction 101,33 bis 101,50° ging auch bei noch dreimaliger Destillation wieder bei der gleichen Temperatur über. Der c. u. r. Sdpkt. des aus Gährungsproducten dargestellten Jodpropyls wurde bei 102,25°, der c. u. r. Sdpkt. des künstlichen Jodpropyls früher bei 102,11° gefunden. Im Mittel dieser drei fast übereinstimmenden Bestimmungen liegt somit der c. u. r. Sdpkt. des normalen Jodpropyls bei 102,18°. Erhitzt man Jodpropyl mit 4 Volumen wässriger rauchender Jodwasserstoffsäure 96 Stunden auf 150°, so erweist sich dasselbe nach dem Oeffnen der Röhre völlig unverändert und es konnte auch nicht einmal eine Andeutung für das Vorhandensein von Jodpropyljodür gefunden werden. Demnach ist auch die Verallgemeinerung, welche Buttlerow aus einem ähnlichen Versuche mit Jodäthyl folgerte, für das Jodpropyl dahin zu berichtigen, dass dieses Jodür mit Jodwasserstoff nicht leicht Hydrür liefert. (Ann. Chem. Pharm. **144.** 36.)

Mit Wasser 24 Stunden auf 100° erhitzt, gehen ungefähr 36 p. c. des Jodpropyls unter Bildung von Jodwasserstoff in Propylalkohol über. Mit Eisessig auf Quecksilberoxyd oder Silberoxyd im Wasserbade erhitzt, bildet sich wenig Propylen, ferner normaler Propyläther, normaler essigsaurer Propyläther und normaler Propylalkohol; von Isopropylverbindungen entsteht keine Spur. Mit Einfach-Chlorjod giebt das Jodpropyl unter heftiger Reaction und Freiwerden von Jod neben etwas Salzsäure normales Chlorpropyl. Auch bei dieser Reaction entsteht kein Isopropylchlorür.

Chlorpropyl ist eine farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche so rasch verdunstet, dass dabei bedeutende Kälte erzeugt wird; spec. Gew. 0,8959 bei 19°; c. u. r. Sdpkt. 46,44°. Das Chlorpropyl war aus dem aus Gährungsproducten erhaltenen reinen Jodpropyl durch Einwirkung auf Chlorquecksilber dargestellt. Man erhitzt 1 Gewthl. Jodür mit 2 Gewthln. fein gepulvertem HgCl drei Stunden in zugeschmolzenen Glasröhren auf 130°.

Brompropyl. Farblose, leicht bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, dem Bromäthyl ganz gleich riechend; c. u. r. Sdpkt. 70,82°: spec. Gewicht 1,3577 bei 16°. Als Ausgangspunkt zur Darstellung diente auch hier das reine, aus Gährungsproducten abgeschiedene Jodpropyl. Dasselbe wurde in Essigäther umgewandelt, dieser verseift und der erhaltene mit Pottasche entwässerte Alkohol ohne weitere Reinigung nach dem Vermischen mit 4 Vol. rauchender wässriger Bromwasserstoffsäure 4 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 120—130° erhitzt. Man erhielt 81 p. c. der theoretischen Menge an rohem Brompropyl.

Einfach-gebromtes normales Brompropyl. Zur Darstellung von einfach-gebromtem Brompropyl erhitzte man je 5 Grm. Brompropyl mit 6,5 Grm. Brom in einer zugeschmolzenen Röhre 4 Stunden auf 130—140°. Der Röhreninhalt wurde nach dem Entweichen des Bromwasserstoffgases mit Wasser destillirt, die im Destillate untersinkende Bromverbindung mit Kalilauge und Wasser gewaschen, mit Pottasche entwässert und darauf fractionirt. Die Hauptfraction zwischen 139—140° hat die Zusammensetzung, den Siedepunkt, das spec. Gewicht und alle anderen Eigenschaften des *Propylenbromids*; c. u. r. Sdpkt. zwischen 141 und 142°, spec. Gewicht 1,9469 bei 15°. Mit Eisessig und Zink zusammengebracht entwickelt das einfach-gebromte normale Brompropyl unter stürmischer Reaction ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas, welches von Brom gänzlich verschluckt wird, nämlich *Propylen.* Mit 6 Vol. Wasser 6 Stunden auf 200° erhitzt, entsteht aus dem einfach gebromten normalen Brompropyl neben Bromwasserstoffsäure *Aceton.* Alle diese Eigenschaften kommen dem Propylenbromid zu, und es bleibt kein Zweifel, dass das einfach-gebromte Brompropyl identisch ist mit dem Propylenbromyd. Das Brom wirkt also an verschiedenen Stellen auf Isopropylbromür und auf normales Propylbromür ein, aber die Producte sind gleich.

Umwandlung des normalen Propylalkoholes in Isopropylalkohol, von Ed. Linnemann. Nachdem Vf. zunächst der bis jetzt bekannten Wege gedacht, welche vom normalen Propylalkohol zum Isopropylalkohol führen, beschreibt er zunächst die

Umwandlung des normalen salpetrigsauren Propylamins in Isopropylalkohol. Das normale Propylamin wurde aus normalem, aus Gährungsproducten bereitetem Jodpropyl dargestellt, indem man 8 Grm. Jodür mit 10 Grm. trocknem cyansauren Silber 1 Stunde im Wasserbade erhitzte, die trockne gelbe Masse mit 20 Grm. fein gepulvertem Aetzkali mischte und in einer Verbrennungsröhre bis zum beginnenden Schmelzen des Kalis erhitzte. Die alkalischen Dämpfe wurden in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Das so erhaltene *salzsaure Propylamin* zerfliesst nicht leicht an der Luft; sorgfältig getrocknet, verwandelt es sich bei etwa 146° in eine vollkommen durchscheinende, krystallinische feste Masse, welche erst bei 155 bis 158° schmilzt. Beim Erkalten findet die Erscheinung in umgekehrter Reihenfolge Statt. Zuerst erstarrt das geschmolzene Salz zu einer festen, krystallinischen, vollkommen durchscheinenden Masse, welche dann plötzlich weiss und undurchsichtig wird. Mit Aetzkali wurde daraus die freie Base abgeschieden. Vf. fand die Eigenschaften des *Propylamins* vollkommen übereinstimmend mit den älteren Angaben: spec. Gew. 0,7186 bei 20°; c. und r. Siedep. 49,0°. Zum Zwecke der Umwandlung des normalen Propylamins in Isopropylalkohol wurde das salpetrigsaure Propylamin, wie früher, direct durch Wechselwirkung zwischen salzsaurem Propylamin und reinem, durch Fällung

bereiteten salpetrigsauren Silber bereitet. Die Bildung der Isopropylverbindung findet erst bei Zersetzung des normalen salpetrigsauren Propylamins Statt; denn durch eigens angestellten Versuch überzeugte sich Vf., dass bei Umwandelung des normalen salzsauren Propylamins in das Salpetrigsäuresalz keine Isomerisirung der normalen Propylbase stattfindet. Bei der Umwandelung entstehen Wasser, Stickstoff und Isopropylalkohol. Der rohe Alkohol enthält eine Substanz, auf deren gleichzeitige Bildung neben Isopropylalkohol früher schon aufmerksam gemacht wurde, nämlich das *Nitrosodipropylamin*. Dasselbe bleibt als Destillationsrückstand, wenn man den mit Pottasche entwässerten Alkohol aus dem Wasserbade destillirt. Nach des Vf.'s Versuchen muss man annehmen, dass es nicht (wie man bisher vermuthet hatte) von einer Verunreinigung des Propylamins herrührt, sondern sich aus reinem salpetrigsauren Propylamin nach

$$\underbrace{2(C_3H_{10}N_2O_2)}_{\text{Salpetrigs. Propylamin}} - N_2 - 3\,H_2O = \underbrace{C_6H_{14}N_2O}_{\text{Nitrosodipropylamin}}$$

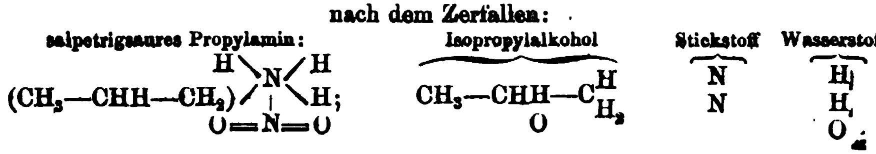
bildet. Der mit Pottasche entwässerte rohe Isopropylalkohol wurde direct durch Sättigen mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure in Jodür, dieses durch Erhitzen mit Chlorquecksilber in Chlorür und letzteres endlich durch 24stündiges Erhitzen mit 8—10 Vol. Wasser in Isopropylalkohol übergeführt.

Der *reine Isopropylalkohol* hat den c. und r. Siedep. bei 82,85°, das spec. Gew. zu 0,7876 bei 16°.

Isopropyljodür, durch Sättigen des Alkoholes mit Jodwasserstoff erhalten, ging nach dem Entwässern mit P_2O_5 gänzlich zwischen 88,5 und 89° über; c. u. r. Sdpkt. zwischen 88,7 und 89,50°; spec. Gew. 1,7109 bei 15°. Die Haloidderivate des Isopropylalkoholes haben eine auffallende Aehnlichkeit in ihrem Verhalten gegen Wasser mit den Haloidderivaten des Trimethylcarbinols. Buttlerow fand, dass diese letzteren Verbindungen auffallend leicht von Wasser zerlegt werden. Dasselbe ist nun nach des Vf.'s Beobachtungen auch mit den Haloidderivaten des Isopropylalkoholes der Fall. Isopropyljodür löst sich bei 48 stündigem Erhitzen mit 12 Vol. Wasser fast vollständig auf, Isopropylbromür leichter und zwar schon bei 48 stündigem Erhitzen mit 8 Vol. Wasser. Das Chlorisopropyl endlich zersetzt sich am leichtesten und zwar schon bei 48 stündigem Erhitzen mit 6 Vol. Wasser. Die Lösung erfolgt in all diesen Fällen schon bei der Temperatur des kochenden Wasserbades.

Benzoësaurer Isopropyläther. Dieser Aether ist die charakteristischste Verbindung für den Isopropylalkohol. Er zerlegt sich beim Erhitzen, indem er undestillirbar ist, gänzlich nach $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_3H_7\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O + C_3H_6$ in Propylen u. Benzoësäure. Dieses Zerfallen ist analog dem Zerfallen des benzoësauren u. bernsteinsauren Benzhydroläthers, auf welches Vf. früher (Ann. Chem. Pharm. 138. 21—25) aufmerksam gemacht hat. Es scheint also bei Ketonalkoholen häufig zu sein. Durch die vorstehenden Versuche ist zur Genüge die früher angegebene Thatsache, das salpetrigsaure normale Propylamin gehe bei seiner Zersetzung in der Wärme in Isopropylalkohol über, bestätigt, und alle aufgeworfenen Bedenken müssen fallen. Bei dieser Zersetzung zerfällt das normale salpetrigsaure Propylamin in Stickstoff, Wasser und Isopropylalkohol, welcher ein Mol. Wasser vertritt, wenn man das entsprechende Zerfallen des salpetrigsauren Ammoniaks, wobei neben Stickstoff 2 Mol. Wasser entstehen, berücksichtigt. Aber anstatt, dass normaler Propylalkohol erhalten wird, findet eine Isomerisirung zu Isopropylalkohol Statt. Es findet neben der chemischen Reaction, die in einem Zerfallen des salpetrigsauren Propylamins besteht, noch eine Verschiebung der Wasserstoffatome am Kohlenstoffskelette der Verbindung Statt, wie es durch nachstehende Formel ersichtlich gemacht wird:

nach dem Zerfallen:



Man könnte diese Thatsache dagegen auch verständlich machen durch die Annahme, das salpetrigsaure Propylamin zerfalle in Stickstoff, Wasser und Propylen, und letzteres verbinde sich hierauf wieder mit Wasser zu Isopropylalkohol.

Umwandlung von Propylenbromid oder Propylenchlorid in Aceton oder Isopropylderivate. Propylenbromid, dessen Identität mit einfach gebromtem normalen Brompropyl nachgewiesen wurde, zerfällt in Propylen und Brom, und zwar sowohl bei Einwirkung des aus saurer Lösung als wie auch des aus alkalischer Lösung frei werdenden Wasserstoffes. Da sich Vf. ausserdem überzeugt hat, dass auch das Monobrompropylenbromid unter gleichen Umständen in den Typus Propylen zurückfällt, nämlich Monobrompropylen liefert, so scheint dies eine den Verbindungen von Typus Propylenbromid allgemein eigenthümliche Eigenschaft zu sein. — Mit Jodwasserstoff giebt das Propylenbromid *Isopropylbromür*, mit Wasser geht es in *Aceton* über.

Das *Propylenchlorid* ist eine farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, deren c. und r. Siedep. bei 96,82° liegt; spec. Gew. 1,1656 bei 14°. Es wurde dargestellt, indem man reines Propylenbromid mit Zink und Eisessig in Propylen umwandelte u. letzteres mit Chlor behandelte; ein anderes Mal stellte man das Propylen aus Jodallyl dar. Das Propylenchlorid verhält sich gegen nascirenden Wasserstoff ganz anders als das Propylenbromid. Es liefert keine nachweisliche Menge von Propylen und bleibt in saurer Lösung sogar gänzlich unverändert. Mit Jodwasserstoff 24 Stunden erhitzt, geht es vollständig in *Isopropylchlorür* über, verhält sich also wie das Bromid. Mit Wasser endlich erhitzt, verwandelt es sich ebenfalls in *Aceton*, doch entsteht dabei auch etwas Propylaldehyd, was beim Bromid nicht stattfindet. Die Ursachen für dieses verschiedene Verhalten bleiben zur Zeit noch unaufgeklärt.

Vf. hat noch einige vergleichende Versuche mit *Methylbromacetol* und *Methylchloracetol* angestellt. Jenes, aus Aceton und PCl_3Br_2 dargestellt, giebt mit Zink und Eisessig, wie das isomere Propylenbromid, einen gasförmigen Kohlenwasserstoff, doch nicht Propylen, sondern *Propylwasserstoff*. Das Methylchloracetol, bekanntlich aus Aceton und PCl_5 dargestellt, liefert weder in saurer noch in alkalischer Lösung einen Kohlenwasserstoff, wenn man nascirenden Wasserstoff darauf einwirken lässt. Es verhält sich also wie das isomere Propylenchlorid. Mit Wasser 30 Stdn. auf 160—180° erhitzt, löst es sich gänzlich unter Bildung von Aceton; von wässeriger Jodwasserstoffsäure wird es schon nach 6stündigem Erhitzen auf 130—140° gänzlich zersetzt, und zwar bildet sich hierbei ebenfalls nichts anderes als Aceton. Diese Versuche vervollständigen also nur die Ansicht, dass alle Propylenderivate vorwiegend dem Typus Aceton oder Isopropylalkohol zustreben.

Rückbildung von normalem Propylalkohol aus Isopropylalkohol. So zahlreich auch die Wege sind, welche von normalen Propylverbindungen zu Isopropylderivaten führen, die umgekehrte Aufgabe ist schwerer zu lösen und es bieten sich bis jetzt auch nur sehr wenig Möglichkeiten dar. Der von Schorlemmer (C.-Bl. 1869. 893) aufgefundene Weg, die Isopropylderivate in Propylwasserstoff und diesen Kohlenwasserstoff in normales Chlorpropyl überzuführen, wird theoretisch und praktisch immer der wichtigste bleiben. Deshalb wird auch die hier gefundene Ueberführung von Methylbromacetol in Propylwasserstoff als nicht unwichtig zu bezeichnen sein; sie knüpft ein nahes Band zwischen Aceton und normalem Propylalkohol, wie ein zweites sich nur in der vom Vf. früher beobachteten Umwandlung von Aceton in Propionsäure (C.-Bl. 1863. 675) bietet. Endlich muss nach der von Wurtz (Ann. Chim. Phys. 55. 451) aufgefundenen Umwandlung von Propylalkohol in Propylaldehyd und des Auftretens von Propylaldehyd bei Zersetzung von Propylenchlorid durch Wasser gedacht werden. Diese Reactionen geben ebenso viel Möglichkeiten ab, vom Isopropylalkohol zum normalen Alkohol zurückzukehren. (Ann. Chem. Pharm. 161. 43.)

Kleine Mittheilungen.

Nachweis des Piperins, von H. HAGER. Für das Piperin giebt es wenig unterscheidende charakteristische Reactionen, denn seine unbedeutende Löslichkeit in Wasser, seine Geschmacklosigkeit und die Entwickelung des Piperidingeruches daraus lassen, wenn man nur mit kleinen Mengen zu thun hat, manche Zweifel in der Erkennung übrig. Folgenden Weg fand Vf. am nächsten zum Ziele führend: Der weingeistige eingetrocknete Auszug aus der mit Bleioxydhydrat behandelten Masse wird in ein Kölbchen gegeben, mit einigen Tropfen conc. Salpetersäure (circa 40 proc.) befeuchtet, gelinde bis zum Eintritte der Reaction erwärmt, nach dem Erkalten wiederum mit einigen Tropfen Salpetersäure übergossen und wiederum schwach erwärmt. Dies wiederholt man so oft, bis das Piperin in eine dunkle Masse verwandelt ist, welche in Tröpfchen in der erwärmten Flüssigkeit herumschwimmt. Man lässt erkalten, versetzt mit einer 10—15 proc. Aetzkalilauge und leitet den unter gelinder Kochung entwickelten Dampf in Wasser. Die Absorption findet mit Heftigkeit Statt, es darf daher die Oeffnung des Gasleitungsrohres nur das Niveau des Wassers berühren. Zweckmässig ist eine kugelige Erweiterung in dem äusseren Schenkel des Gasleitungsrohres. Das Absorptionswasser nimmt eine alkalische Beschaffenheit an, riecht nach Ammon und Pfeffer und scheidet, wenn es gesättigt ist, beim Stehen nadelförmige farblose Kryställchen ab. Dieses Wasser giebt nun folgende Reactionen: Jodkalium erzeugt einen dunkelbraunen Niederschlag. Phosphomolybdänsäure einen hellgelben Niederschlag, welcher durch überschüssiges Aetzammon gelöst wird und eine hellblaue klare Flüssigkeit giebt. Kaliumcadmiumjodid bewirkt eine gelatinöse und Kaliumquecksilberjodid eine weisse, in verdünnter Schwefelsäure leicht lösliche Fällung, oder beide Reagentien bewirken in der vorher sauer gemachten Lösung keine Fällung. Quecksilberchlorid bewirkt einen weissen Niederschlag. Platinchlorid, Goldchlorid, Rhodankalium sind ohne Einwirkung. Gerbsäure erzeugt einen weisslichen, durch freie Mineralsäuren leicht verschwindenden Niederschlag. Pikrinsäure erzeugt eine schnell vorübergehende Trübung, auf Zusatz von einem starken Ueberschusse verdünnter Schwefelsäure erfolgt aber ein gelber Niederschlag. Bromwasser bewirkt eine gelbliche vorübergehende Trübung. Phenolwasser bewirkt keine Veränderung. Mit Silbernitrat entsteht ein graubräunlicher Niederschlag, welcher sich auf Zusatz von Aetzammon löst und nun gekocht reducirtes Silber fallen lässt. (Pharm. Centralh. **13.** 1.)

Technische Notizen.

Die Salzproduction und -Consumption Deutschlands. Im Verlaufe des letzten Jahrzehnts hat Deutschlands Salzproduction durch die Aufdeckung mächtiger Steinsalzlager eine so erhebliche Zunahme erfahren, dass das deutsche Reich nicht nur im Stande ist, durch dieselben seinen eigenen Bedarf vollständig zu decken, sondern auch an das Ausland erhebliche Mengen Salz abgeben kann, während früher viel mehr von dort bezogen, als dahin ausgeführt wurde. Nach den amtlichen Tabellen für die Jahre 1860—1869 folgt im Nachstehenden eine Uebersicht der Production des Zollvereines an Steinsalz und weissem Kochsalze.

	Steinsalz	weisses Kochsalz	Zusammen
1860	1023346 Ctr.	5041576 Ctr.	6064922 Ctr.
1861	1101371 „	5416595 „	6517966 „
1862	1702658 „	5606655 „	7309313 „
1863	2712509 „	5560120 „	8272629 „
1864	4093753 „	5667613 „	9761366 „
1865	3403424 „	5724169 „	9127593 „
1866	4800459 „	5619346 „	10419805 „
1867	5519486 „	5563766 „	11083252 „
1868	6377325 „	5339031 „	11716356 „
1869	7107830 „	5612485 „	12720315 „

Im Allgemeinen ergiebt sich hiernach von 1860—1869 eine Zunahme der gesammten Salzproduction um 110 p. c., wobei hauptsächlich die um 594 p. c. stärkere Förderung von Steinsalz in Betracht kommt, wogegen die Kochsalz-Production nur unerheblich gestiegen ist. Während im Jahre 1860 das Steinsalz mit 16,9 p. c. und das Kochsalz mit 83,1 p. c. an der Gesammtproduction participirte, stellen sich die bezüglichen Verhältnisszahlen für 1869 auf 56,0 u. 44,0 p. c. (Pol. C.-Bl. **25.** 1514.)

Gemahlener Kalkspath von seltener Reinheit ist aus Hagen in Westphalen zu erhalten.

Strontianit findet sich zu Bekum in Westphalen. Nach den Verhandlungen des naturhistorischen Vereins für die Rheinlande und Westphalen kommen vom Strontianit jährlich gegen 1000 Ctr. in den Handel. (Polyt. Notizbl. **26.** 367.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 7. **Chemisches Central-Blatt.** 14. Februar 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

De Coppet, Untersuchungen über die *Erstarrungstemperatur der Salzlösungen*. (Ann. Chim. Phys. **23**. 366.)

F. M. Raoult, Vergleichung der calorischen Coëfficienten der hydroelektrischen und thermoelektrischen Ströme. (Ann. Chim. Phys. **23**. 453.)

Boussingault, Ueber das *Gefrieren des Wassers*. Vf. hat Versuche ausgeführt, um zu erforschen, ob sehr starker Druck das Gefrieren des Wassers bei Temperaturen unter 0° verhindern könne. Diese Versuche haben zu einem positiven Resultate geführt. Man füllte einen starkwandigen Cylinder aus geschmiedetem Gussstahle mit destillirtem Wasser von +4° u. brachte eine Stahlkugel hinein, durch deren Bewegbarkeit oder Nichtbewegbarkeit man sich über den Zustand des Wassers Aufklärung verschaffen konnte. Der Cylinder wurde fest verschlossen und wiederholt längere Zeit Temperaturen von —10, —13, ja —24°C. ausgesetzt, immer aber konnte man beim Umkehren desselben noch durch Aufschlagen der Stahlkugel hören, dass das Wasser vollkommen flüssig geblieben war. Beim Aufschrauben des Cylinders fand in allen Fällen augenblickliches Gefrieren des Wassers Statt. (C. r. **74**. 77.) Die Redaction der Ann. Chem. Pharm. bemerkt hierzu, dass dieser so einfache Apparat sich vielleicht zu einem höchst instructiven Vorlesungsversuche eignen möchte. MOUSSON hat schon früher (Pogg. Ann. **105**. 61) Eis bei —18° unter Vermeidung jeglicher Erwärmung aus der mechanischen Arbeit durch Druck verflüssigt. Er macht darauf aufmerksam, dass die Verhinderung des Erstarrens durch Druck ihre Grenze haben müsse bei dem Temperaturpunkte, wo die Contraction des Eises und die Ausdehnung des Wassers durch Abkühlung zusammentreffen; diese Temperatur berechnet er unter Voraussetzung gleichförmiger Aenderung in beiden Richtungen annähernd zu —213°. (Ann. Chem. Pharm. Suppl.-Bnd. **8**. 392.)

Mascart, Ueber die Theorie einiger *Interferenzerscheinungen*. (Ann. Chim. Phys. **23**. 116.)

Janssen theilt einige Hauptresultate seiner Beobachtung der *Sonnenfinsterniss* vom 12. Dec. mit. Schon das blosse Ansehen der prächtigen Corona, welche zu Sholoor (Indien) beobachtet wurde, machte die Annahme unmöglich, dass sie durch eine Diffraction oder Reflexion der Sonnenstrahlen durch den Mond erzeugt oder wohl gar eine blosse Erleuchtung der Erdatmosphäre sei. Das Phänomen ist unzweifelhaft solaren Ursprunges, dies wurde mit Sicherheit durch die Spectralbeobachtung nachgewiesen, indem man in der Corona nicht nur die für die Protuberanzen charakteristischen hellen Wasserstofflinien, sondern auch eine grüne Linie beobachtete, welche schon bei den Finsternissen von 1869 und 1870 gesehen wurde. Ausserdem sah man auch die dunklen Linien des gewöhnlichen Sonnenspectrums und besonders die Linie D. Hierdurch ist das Vorhandensein von Substanz in der Umgebung der Sonne nachgewiesen, und zwar in weit grösserer Ausdehnung als sich die Chromosphäre und die Protuberanzen erstrecken. (C. r. **74**. 175.)

J. Janssen, Ueber die *Erdlinien im Sonnenspectrum*. (Ann. Chim. Phys. **23**. 274.)
F. Lucas und **A. Cazin**, Untersuchungen über die Dauer des *elektrischen Funkens*. (C. r. **74**. 180.)

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, Ueber den Zustand der *Körper in Lösungen: Eisenoxydsalze* (Schluss). Der Zustand der theilweisen Zersetzung, welcher die in Wasser gelösten Eisenoxydsalze charakterisirt, lässt sich durch verschiedene andere Versuche darthun

Wirkung einer Säure auf das entsprechende Eisenoxydsalz:

NO_6fe (1 Aeq.=2 Lit.) + NO_6H (1 Aeq.=2 Lit.) entw.	+0,45	im ersten Augenblicke.
NO_6fe („) + Aq (2 Lit.) entw.	—0,10	
NO_6H („) + Aq (2 Lit.) entw.	—0,02	

Die Salpetersäure und das salpetersaure Eisenoxyd entwickeln daher durch eine eigene Reaction, welche unabhängig von der des Wassers ist, das die beiden Körper für sich löst, Wärme; ebenso verhält sich die Schwefelsäure gegen schwefelsaures Eisenoxyd:

SO_4fe (1 Aeq. = 2 Lit.) + SO_4H (1 Aeq. = 2 Lit.) entw.	+0,46	im ersten Augenblicke.
SO_4fe („) + Aq (2 Lit.) „	+0,03	
SO_4H („) + Aq (2 Lit.) „	+0,18	

Die Entwickelung von Wärme durch die Schwefelsäure auf das Eisenoxydsulphat ist um so beachtenswerther, als dieselbe Säure Wärme absorbirt, indem sie auf alkalische Sulphate wirkt und Disulphate erzeugt, worauf Vf. später zurückkommen will. Mit Essigsäure und essigsaurem Eisenoxyd scheint die Einwirkung gleich 0 zu sein, sei es, weil sie durch die umgekehrte Wirkung der Verdünnung compensirt wird, sei es, weil die Umwandlungen des essigsauren Eisenoxydes eine viel längere Zeitdauer in Anspruch nehmen als die des Nitrates und Sulphates.

Reciproke Wirkung zweier Eisensalze. Ein Gemenge zweier gelösten Eisensalze veranlasst eine Absorption von Wärme und diese Absorption übertrifft die unmittelbaren thermischen Wirkungen, welche durch die Einwirkung derselben Menge Wasser auf die beiden gelösten Salze hervorgebracht werden, bedeutend.

SO_4fe + NO_6fe:	—0,32	SO_4fe + $C_4H_3feO_4$:	—0,91	NO_6fe + $C_4H_3feO_4$:	—1,08
SO_4fe + $5NO_6fe$:	—0,32	1 „ + 5 „	—0,77	1 „ + 5 „	—1,36
$5SO_4fe$ + NO_6fe:	—0,50	5 „ + 1 „	—1,75	5 „ + 1 „	—2,00.

Das Gemenge zweier gelösten Salze veranlasst daher eine Zunahme der Zersetzung. Dieses eigenthümliche Resultat erklärt sich durch die Wirkung desjenigen Wassers, welches jedes der Eisensalze löst, auf das andere Salz und besonders auf das Acetat, denn das essigsaure Eisenoxyd (1 Aeq = 2 Lit.), mit seinem gleichen Volumen Wasser verdünnt, absorbirt unmittelbar —0,10 und in einigen Wochen —1,55, indem es eine progressive Zersetzung erleidet: die letztere Zahl überschreitet die Zahl —0,91 und 1,08. Dasselbe Salz, mit 5 Vol. Wasser verdünnt, absorbirt in einigen Minuten —1,00 und in 3 Wochen —3,95, welche letztere Zahl —1,75 und —2,00 überschreitet. Das Eisennitrat selbst, mit 5 Vol. Wasser verdünnt, absorbirt mit der Zeit ungefähr —0,70, ein der Zahl —0,50 nahe stehender Werth. Das Gemenge der beiden Eisensalzlösungen muss übrigens ein wenig die zersetzende Wirkung des Wassers auf jedes der Salze vermindern, weil jede der Flüssigkeiten eine gewisse Menge freier Säure enthält, welche die Zersetzung des anderen einzuschränken strebt: Die obigen Ziffern bestätigen dies.

Diese Erklärung setzt voraus, dass die zersetzende Einwirkung des Wassers ganz oder theilweise auf das Gemenge der beiden Salze sofort erfolgt, während sie auf die einzelnen Salze, besonders auf das Acetat, nur langsam von Statten geht. Vf. hat diese Voraussetzung zu verificiren versucht, indem er die gemengten Lösungen 1 Monat lang sich selbst überliess und dann die Wärmemenge bestimmte, welche sie durch Einwirkung von Kali entwickeln.

(2KO +)SO_4fe + NO_6fe unmittelbar (ber.)	10,01 + 7,87 + 0,32	= 18,20
„ SO_4fe + NO_6fe nach 1 Mon. (gef.)	„	= 18,11
(2KO +)SO_4fe + $C_4H_3feO_4$ unmittelb. (ber.)	10,01 + 8,87 + 0,91	= 19,79
„ SO_4fe + $C_4H_3feO_4$ n. 1 Mon. (gef.)	„	= 19,73
(2KO +)NO_6fe+ $C_4H_3feO_4$ unmittelb. (ber.)	7,87 + 8,87 + 1,08	= 17,82
„ NO_4fe+ $C_4H_3feO_4$ n. 1 Mon. (gef.)	„	= 17,84

Diese Ziffern beweisen, dass das Wasser auf die Salzgemenge in der That unmittelbar einwirkt.

Einwirkung eines Eisensalzes auf ein Alkalisalz mit derselben Säure.

$SO_4fe + SO_4Na$	−0,52	$SO_4Na + Aq$	−0,07
$SO_4fe + SO_4K$	−0,45	$SO_4K + Aq$	−0,07
$5SO_4fe + SO_4K$	−0,78		
$SO_4fe + 5SO_4K$	−0,72		
$3SO_4fe + SO_4Am$	−0,20	$SO_4Am + Aq$	+0,02.

Man beobachtet hier ebenfalls eine Zunahme der Zersetzung, welche ohne Zweifel von der Einwirkung des Wassers, welches das Alkalisalz gelöst enthält, herrührt. Diese Einwirkung tritt unmittelbar ein, denn

Eisenammoniakalaun + NaO unmittelbar	+9,87
„ + NaO nach 3 Monaten	+9,84

Salpetersaures Eisenoxyd und salpeters. Natron: Unmittelbarer Effect zu vernachlässigen.

$C_4H_3feO_4 + C_4H_3NaO_4$	−0,50	$C_4H_3NaO_4 + Aq$	+0,02.

Die Flüssigkeit setzt nach Verlauf einiger Zeit röthliches Eisenoxyd ab, ein unwiderleglicher Beweis von der stattgehabten Zersetzung. Inzwischen erreicht diese Zersetzung nicht ohne Weiteres ihr Ende, denn die frisch bereitete Lösung entwickelt

+KO (ber.) +8,87 + 0,50 = 9,37
+KO nach 1 Mon. (gef.) 9,91 } Differenz +0,54.

Diese Langsamkeit der Zersetzung bei Anwesenheit von essigsaurem Natron, wodurch keine neue Säure in die Flüssigkeit gebracht wird und welche von einer unmittelbaren Einwirkung auf das Eisensalz herrührt, steht nicht in Widerspruch mit den obigen Betrachtungen.

Einwirkung von Säuren auf Eisensalze, die eine andere Säure enthalten. Vf. führt zunächst folgende, aus seinen eigenen Versuchen abgeleitete Resultate auf, nach welchen $N - N_1 > N' - N'_1$ ist, woraus sich die Möglichkeit ergiebt, die Wechselzersetzungen der gelösten Salze zu studiren:

SO_4H + KO entw.	15,71 (gegen 27°)
NO_6H + KO „	13,83 („ 22)
$C_4H_4O_4$ „ „	13,33 („ 15)
SO_4H + NaO „	15,87 („ 27)
NO_6H „ „	13,72 („ 22)
$C_4H_4O_4$ „ „	13,50 („ 12)
$SO_4H + \frac{1}{3}Fe_2O_3$ entw.	+ 5,70 („ 15)
NO_6H „ „	+ 5,96 („ 15)
$C_4H_4O_4$ „ „	+ 4,46 („ 9)

$SO_4fe + NO_6H$ +0,29
$NO_6fe + SO_4H$ +0,08 } $K_1 - K =$ −0,21, ber. −0,26.

Es scheint, dass die Salpetersäure hier die Schwefelsäure verdrängt.

$SO_4fe + C_4H_4O_4$ +0,00
$C_4H_3feO_4 + SO_4H$ +1,29 } $K_1 - K =$ +1,29, ber. +1,24.

Die Schwefelsäure verdrängt die Essigsäure vollständig.

$NO_6fe + C_4H_4O_4$ −0,11
$C_4H_3feO_4 + NO_6H$ +1,41 } $K_1 - K =$ +1,52, ber. +1,50.

Die Salpetersäure verdrängt die Essigsäure vollständig oder beinahe vollständig.

Wechselzersetzung zwischen Salzen

$SO_4fe + NO_6Na$ +0,13
$NO_6fe + SO_4Na$ −1,94 } $K_1 - K =$ −2,07, ber. −2,41.

Diese Ziffern zeigen eine vollständige Wechselzersetzung unter Bildung von schwefelsaurem Eisenoxyd und salpetersaurem Natron an. Die *Salpetersäure*, welche nach einem der vorhergehenden Versuche die Schwefelsäure gegenüber dem Eisenoxyd verdrängt, ist auch diejenige Säure, welche an die stärkere Base tritt:

$SO_4fe + C_4H_3NaO_4$ +0,78
$C_4H_3feO_4 + SO_4Na$ +0,48 } $K_1 - K =$ −1,26, ber. −1,80.

Fast vollständige Wechselzersetzung unter Entstehung von essigsaurem Eisenoxyd und schwefelsaurem Natron, wenn man derjenigen Wärme Rechnung trägt, welche durch die

Verdünnung des essigsauren Eisenoxydes absorbirt wird, und wenn man annimmt, dass diese Wärme bei Gegenwart von schwefelsaurem Natron unmittelbar in demselben Verhältnisse absorbirt wird wie bei essigsaurem Natron und essigsaurem Eisen (—0,50).

$$\left.\begin{matrix} NO_6fe + C_4H_3NaO & +1,15 \\ C_4H_3feO_4 + NO_6Na & -0,30 \end{matrix}\right\} K_1 - K = +0,85, \text{ ber. } +1,11.$$

Fast vollständige Wechselzersetzung unter Entstehung von essigsaurem Eisenoxyd und salpetersaurem Natron.

Es folgt hieraus, dass die starke Säure immer vorzugsweise an die starke Base tritt, genau so, wie bei den Ammoniaksalzen, den Salzen des Zinks, Kupfers, Bleies etc. (C. r. 74. 123.)

3. Anorganische Chemie.

Dumas hat Versuche angestellt, um die *Verbrennbarkeit der Kohle* in trocknem Sauerstoffgas, welche Dubrunfaut in Zweifel zieht (?) zu erforschen. Er stellte sich durch Schlämmen, Schmelzen mit Kali, lang fortgesetztes Glühen in Chlor etc. reinen Graphit dar, verbrannte denselben in einem Strome von Sauerstoffgas, welches mit allen möglichen Vorsichtsmaassregeln getrocknet war, vollständig, bestimmte die Menge des verbrannten Graphits und die Menge der erzeugten Kohlensäure und kam zu dem Resultate, dass der Sauerstoff, welcher zum Verbrennen gedient hatte, absolut trocken war und dass demnach die von Dubrunfaut ausgesprochene Ansicht nicht begründet ist. (C. r. 74. 137.)

Cheuvreul giebt in einer langen Ansprache an die Academie in Bezug hierauf seine Genugthuung zu erkennen, dass es Dumas gelungen ist, diese Frage mit so ausgezeichneter Schärfe zu erledigen und hebt die Wichtigkeit derselben für die wissenschaftlich chemische Forschung hervor. (C. r. 74. 142.)

4. Organische Chemie.

A. Butlerow, Ueber die *Oxydation tertiärer Alkohole.* (Ztschr. Chem. [N. F.] 7. 484; C.-Bl. 1872. 2.)

C. Friedel und **R. D. Silva**, Ueber die *Einwirkung von Chlor auf Isopropylchlorür.* (Ztschr. Chem. [N. F.] 7. 489; C.-Bl. 1872. 3.)

D. Tommasi, Einwirkung des *Jodbleies auf einige Acetate.* Einige Acetate verbinden sich mit dem Jodblei, z. B. der essigs. Kalk; andere gehen damit eine Wechselzersetzung ein, z. B. das Kupfer- und das Quecksilberacetat, noch andere verhalten sich dem Jodblei gegenüber wie einfache Lösungsmittel, z. B. das essigsaure Natrium, Ammonium, Lithium, Calcium, Barium, Magnesium, Zink, Mangan, Eisen, Kobalt, Aluminium, Uran. (C. r. 74. 125.)

E. Kopp hat die *Para-Phenolsulphosäure,* da die bisherigen Angaben darüber in vielen Punkten stark von einander abweichen, einem genaueren Studium unterworfen. Lässt man gleiche Theile concentrirter Schwefelsäure und Phenol bei 80—100° auf einander einwirken, so ist nach 36 stündigem Erhitzen fast nur Paraphenolsulphosäure gebildet, die in farblosen, glänzenden, leicht zerfliessenden Nadeln auskrystallisirt. In Gemeinschaft mit **Follenius** hat er eine Reihe von Salzen dieser Säure und namentlich auch die Einwirkung oxydirender Agentien darauf untersucht. Königswasser erzeugt mit dem Calciumsalze einen krystallinischen gelben Körper, der ein äusserst starkes Färbevermögen auf Wolle besitzt; die Mutterlauge giebt mit Salzsäure einen krystallinischen weissen Niederschlag. Das Zinksalz liefert bei der Oxydation ein braun gefärbtes Oel, das mit Alkalien leicht krystallisirbare, verschieden gefärbte, detonirende Salze bildet. Freie Para-Phenolsulphos. giebt, mit Kaliumchlorat behandelt, einen in kleinen Nadeln krystallisirenden gelben Körper von schwachem Färbevermögen; mit Kaliumchlorat und Salpetersäure ein braunes Oel wie bei der Oxydation des Zinksalzes, daneben einen intensiv gelb färbenden Körper, der in kugelig gruppirten kleinen Nadeln krystallisirt. Bei der Einwirkung von Kaliumchlorat u. Salzsäure auf Para-Phenolsulphosäure entsteht eine braun gefärbte, schwer krystallisirbare Masse.. (Ber. Chem. Ges. 4. 977.)

R. S. Dale und **C. Schorlemmer**, Ueber das *Aurin.* Um reines Aurin darzustellen, löst man das Handelsproduct in heissem Weingeist und setzt zu der concentrirten Lösung weingeistiges Ammoniak. Eine in Weingeist unlösliche krystallinische Verbindung von Aurin und Ammoniak scheidet sich aus, während die anderen, im Rohproducte enthaltenen Körper in Lösung bleiben. Der Niederschlag wird mittels der Bunsen'schen Filtrirpumpe mit Weingeist gewaschen. Der Luft ausgesetzt, dunstet aus dieser Verbindung fortwährend Ammoniak ab und zuletzt bleibt reines Aurin zurück, das man natürlich rascher erhält, wenn man den Körper mit verdünnter Essigsäure behandelt. In ihrer letzten Mittheilung (C.-Bl. 1871. 502) haben die Vff. Analysen des aus Essigsäure krystallisirten Aurins mitgetheilt. Die daraus berechneten Formeln bedürfen jedoch einer Berichtigung. Die so erhaltenen Präparate halten selbst bei höherer Temperatur hartnäckig Wasser u. Essigsäure zurück. Dieselbe Thatsache wurde von Fresenius beobachtet, der kürzlich eine

Notiz über denselben Gegenstand veröffentlichte (C.Bl. 1871. 502.) Aus heisser conc. Salzsäure krystallisirt das Aurin in haarförmigen rothen Nadeln, welche bei 110° getrocknet, noch Salzsäure enthalten, und selbst wenn man verdünnte Auflösungen von Aurin in Natronlauge mit verdünnter Salzsäure fällt, erhält man ein Präparat, aus dem Wasser nicht alle Salzsäure auswäscht. Bei der freiwilligen Verdunstung einer weingeistigen Lösung krystallisirt das Aurin in mattrothen Nadeln, mit grünem Flächenglanze. Die bei 110° getrocknete Verbindung enthält keinen Weingeist, aber noch Wasser, das erst zwischen 140 bis 180° entweicht; die Krystalle verändern dabei ihr Ansehen nicht und können selbst bis 200° erhitzt werden, ohne weite Veränderung. Dies stimmt nicht mit Fresenius' Angabe, nach welcher die aus Essigsäure oder Weingeist krystallisirte Verbindung bei 150° schmilzt. Die Analyse des bei 200° getrockneten Aurins macht die Formel $C_{20}H_{14}O_3$ sehr wahrscheinlich und wenn dieselbe richtig ist, hätte man folgende Gleichung für seine Entstehung: $3C_6H_6O + C_2O_4 = C_{20}H_{14}O_3 + 2H_2O$. Die bei 110° getrocknete Verbindung enthielt 5,4 p.c. Wasser, welches der Formel $C_{20}H_{14}O_3 + H_2O$ entspricht und die Analysen von Fresenius, der sein Präparat bei 100° getrocknet hat, stimmen mit der Formel $C_{20}H_{14}O_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Rosanilin erhielten Caro und Wanklyn einen Körper, den sie für identisch mit Aurin halten und dem sie die Formel $C_{20}H_{16}O_3$ beilegen, welche sich von der der Vff. durch einen Mehrgehalt von 2H unterscheidet. Die Methode, Aurin in alkalischer Lösung zu reduciren, die die Vff. beschrieben haben, liefert ein Product, dem ein harzartiger Körper hartnäckig anhaftet. Reines *Leukaurin* erhält man am besten durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine Lösung von Aurin in starker Essigsäure. Die Analyse führte zu Zahlen, aus denen sich die Formel $C_{20}H_{16}O_3$ berechnen lässt. — Leitet man schweflige Säure in eine heiss gesättigte alkoholische Lösung von Aurin, so scheiden sich hellrothe Krystalle aus, eine Verbindung von Aurin mit schwefliger Säure, welche luftbeständig ist. Die lufttrockne Verbindung enthält noch Wasser und Alkohol. Aus den Analysen konnten die Vff. bis jetzt noch keine Formel berechnen. Mit den sauren schwefligsauren Alkalien verbindet sich das Aurin ebenfalls. Diese Verbindungen sind farblos, in Wasser und namentlich in Weingeist leicht löslich und krystallisiren in seideglänzenden, langen, farblosen Nadeln, oder bei langsamer Verdunstung in langen durchsichtigen Spiessen. Erhitzt man Aurin mit weingeistiger Ammoniaklösung auf 140°, so bildet sich das sogen. *rothe Corallin*, welches auf Seide und Wolle einen rötheren Ton färbt als das gelbe Corallin. Auch diesen Körper haben die Vff. in schönen Krystallen erhalten. (Ber. Chem. Ges. 4. 971.)

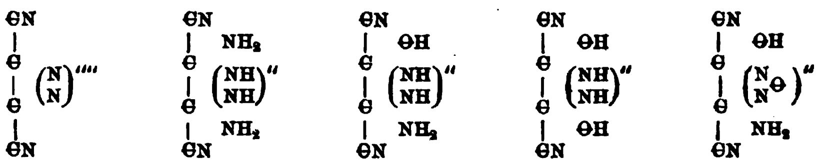
N. Zinin, Ueber einige *Derivate des Lepidens*. *Oxylepiden*, $C_{28}H_{20}O_2$, das erste Oxydationsproduct des Lepidens, $C_{28}H_{20}O$, bildet sich bekanntlich sehr leicht beim Behandeln der essigsauren Lösung des letzteren mit Salpeter- und Chromsäure. Die Wirkung der letzteren bleibt aber hierbei nicht stehen. Man übergiesse 25 Grm. möglichst fein vertheiltes Oxylepiden mit 20 Grm. Eisessig und giesse eine Lösung von 12—15 Grm. Chromsäure in 150 Grm. Eisessig hinzu. Beim vorsichtigen Erwärmen beginnt bei 70° die Reaction, man erwärmt auf 90—95°, bis die Flüssigkeit eine gelbe aber keine blaue Färbung zeigt, lässt erkalten und erhält nun grosse rhombische, fast quadratische Tafeln von *Dioxylepiden*. Man reinigt sie durch Waschen mit Eisessig, Weingeist und Umkrystallisiren aus Weingeist. So wurden bis zu 20 Grm. des neuen Körpers erhalten. Man nehme nicht zu wenig Chromsäure, ein kleiner Ueberschuss wirkt eher günstig. — *Dioxylepitlen*, $C_{28}H_{20}O_3$, schmilzt bei 157° und erstarrt harzartig. Erhitzt man aber das Harz einige Zeit auf 150°, so wird es wieder krystallinisch. 1 Theil desselben löst sich in 24 Thln. siedenden Alkohols von 95 p.c. Die alkoholische Lösung kann auf 1/3 eingekocht werden, ehe darin Krystalle erscheinen. Beim Erkalten der kochenden alkoholischen Lösung bleibt darin nur 1/17 des gelösten Dioxylepidens. Es löst sich in etwa der gleichen Gewichtsmenge siedenden Eisessigs, beim Erkalten krystallisirt aber fast alles aus. Durch Chromsäure zerfällt das Dioxylepiden in Benzoësäure und Benzil; Reductionsmittel sind darauf ohne Wirkung, während dadurch Oxylepiden bekanntlich leicht in Lepiden übergeführt wird. Selbst schwaches alkoholisches Kali wirkt spaltend ein. Das Dioxylepiden löst sich dann bei gelindem Erwärmen in einem Zehntel der Menge Alkohol, die sonst bei Siedehitze erforderlich wäre zur Lösung des Körpers. Man erhält in gleichen Mengen *Desoxybenzoin*, das durch Wasser aus der alkoholischen Lösung gefällt werden kann, und *Benzoësäure*. $C_{28}H_{20}O_3 + 2KHO = C_{14}H_{12}O + 2C_7H_5KO_2$. Daraus ergäbe sich die rationelle Formel $C_{14}H_{10}(C_7H_5O)_2O$. Aus Desoxybenzoin konnte das Dioxylepiden bisher nicht erhalten werden. Es verdient bemerkt zu werden, dass auch *Bensamarin* durch Kali in *Desoxybenzoin* und eine Säure gespalten wird. PCl_5 verwandelt das *Lepiden* in einen aus Eisessig gut krystallisirenden Körper. — *Oxylepiden*, bis zum gelinden Sieden erhitzt, liefert einen Körper, aus welchem durch alkoholisches Kali eine Säure entsteht, die gut krystallisirt, bei etwa 170° schmilzt und dabei, wie es scheint, wieder in den ursprünglichen Körper übergeht. (Russ. Chem. Ges.; Ztschr. Chem. [N. F.] 7. 463.)

O. Jacobsen und A. Emmerling, Synthetische Untersuchungen über die *Harnsäuregruppe*. Die Ansichten der Vff. über die Harnsäurederivate weichen von allen früher aufgestellten, sowie namentlich von denjenigen, welche Kolbe (C.-Bl. 1870. 296) ausgesprochen

hat, ab. Das ganze Verhalten der Harnsäurederivate scheint darauf hinzuweisen, dass die Ableitung von organischen Amidosäuren nur unzureichende Erklärungen für die Eigenthümlichkeiten derselben zu bieten vermag, dass vielmehr ein Theil des Stickstoffes in besonderen Formen mit dem Kohlenstoffe verkettet angenommen werden müsse. Die Vff. suchten sich von diesen Eigenthümlichkeiten dadurch Rechenschaft zu geben, dass sie bei der Betrachtung der Constitution der Harnsäurekörper die Möglichkeit organischer Imid-, Nitril-, Azosäuren etc. in Betracht zogen. Denkt man sich zu einem Nitril einer organischen Säure Wasser addirt, so kann dies zu einer gewöhnlichen Amidosäure, andererseits aber auch zu einer Imidosäure führen. Denkt man sich Ammoniak addirt, so würde man Amidimidosäuren erhalten, deren Einwirkung auf Wasser zu weiteren Isomeriefällen führen könnte, wie folgende Formeln leicht übersehen lassen:

$$\begin{array}{ccccc} \Theta N & \Theta HN.NH_2 & \Theta\Theta.NH_2 & \Theta NH.\Theta H & \Theta N \backslash \Theta H \\ | & | & | & | & | \\ \Theta N & \Theta HN.NH_2 & \Theta\Theta\,NH_2 & \Theta NH.\Theta H & \Theta N / \Theta H \end{array}$$

Bedurften diese Betrachtungen für ihre Anwendung auf die Harnsäuregruppe auch noch bedeutender Erweiterung, so bildeten sie doch die einfache Grundlage, auf welcher die Vff., ausgehend von einem einfachen Nitril, dem Cyan, bald bis zu einem der höchsten Harnsäurederivate vorzudringen vermochten. Durch Einwirkung von Cyan auf trocknes Ammoniak erhielt man eine Substanz, welche Anfangs als brauner durchsichtiger Anflug die Wände des Ballons überzieht und sich später in pechschwarzen, glänzenden, spröden Blättchen ablöst. Nach einigem Stehen über Schwefelsäure ist der Körper völlig rein, die Analyse lehrte, dass demselben folgende Formel und Bildung zukommt: $(\Theta N)_2 + NH_3 = \Theta_2N_3H_3$. Gründe, welche später anzuführen sind, veranlassten die Vff., diese Formel zu verdoppeln zu $\Theta_4N_6H_6$. Sie nennen die neue Verbindung *Hydrazulmin* $= \Theta_4N_6H_6$. Beim Erhitzen dieser Substanz im Platinschälchen tritt heftiges Decrepitiren ein, die Masse bläht sich unter Gasentwickelung, ohne zu schmelzen, auf (ähnlich wie die Brodie'sche Graphitsäure) und hinterlässt einen coaksartigen Rückstand von *Paracyan*, der sich bei stärkerem Erhitzen leicht verflüchtigt. Durch Einwirkung von Wasser auf Hydrazulmin in der Kälte findet folgende Reaction Statt: $\Theta_4N_6H_6 + H_2\Theta - NH_3 = \Theta_4N_5H_5\Theta$. Diese Verbindung nennen die Vff. *Hydrazulmoxin* und fanden, dass dieselbe in jeder Beziehung identisch ist mit der bekannten *Azulminsäure*, welche man durch freiwillige Zersetzung von Cyanwasser, oder bei Einwirkung von Cyan auf wässeriges Ammoniak erhält. — Eine genaue Untersuchung über die letzte Reaction ergab, dass bei Anwendung von verdünntem Ammoniak sich vorzugsweise Oxamid, dagegen bei Anwendung von concentrirtem vorherrschend Azulminsäure bildet. — Das *Hydrazulmoxin* verwandelt sich beim Kochen mit Wasser in eine gelbe Substanz, welche sich als Hydrat eines Körpers von der Formel $\Theta_4N_4H_4\Theta_2$ erwies und dessen Bildung sich leicht durch Austausch von Ammoniak gegen Wasser im Hydrazulmoxin erklärt: $\Theta_4N_5H_5\Theta + H_2\Theta - NH_3 = \Theta_4N_4H_4\Theta_2$. Für die bei 120° getrocknete Substanz erhielt man Zahlen, welche der Hydratformel entsprechen: $2\,\Theta_4N_4H_4\Theta_2 + H_2\Theta$. Die Formel und die Eigenschaften des gelben Körpers konnten keinen Zweifel lassen über die Identität desselben mit der der Harnsäure sehr nahe stehenden *Mykomelinsäure*, welche zuerst von Liebig und Wöhler bei der Behandlung des Alloxans mit Ammoniak, später von Hlasiwetz beim Erhitzen von Harnsäure mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 180° erhalten wurde. — Bei der Oxydation der Azulminsäure mit übermangansaurem Kali oder mit Salpetersäure entsteht leicht eine Substanz von ausgezeichneten Eigenschaften, deren Reindarstellung indessen erhebliche Schwierigkeiten darbietet. Sie hat die Formel $2\,\Theta_4N_5\Theta_2H_3 + H_2\Theta$. Der wasserfreien Substanz $\Theta_4N_5\Theta_2H_3$ geben die Vff. den Namen *Azoxulmoxin*. — Ueber die Constitution dieser Verbindungen, welche sich von Paracyan ableiten, geben die Vff. folgende Formeln:



Paracyan. — Hydrazulmin. — Hydrazulmoxin (Azulminsäure.) — Hydrazulmdioxin (Mykomelinsäure.) — Azoxulmoxin.

(Ber. Chem. Ges. 4. 947.)

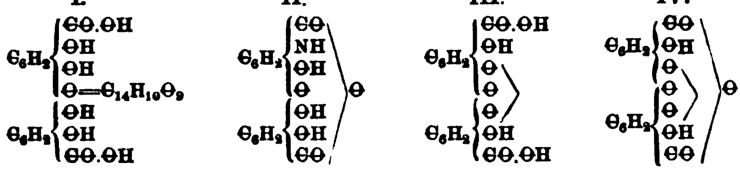
H. Schiff, Ueber *Gerbsäure* und einige Derivate derselben (C.-Bl. 1871. 339.) Selbst verdünnte wässerige oder weingeistige Lösungen von Gallussäure werden durch Kochen mit Arsensäure in Gerbsäure verwandelt, ohne dass dabei die Arsensäure verändert wird. Hierdurch lässt sich die Gerbsäure leicht in grösserer Menge rein erhalten und Vf. hat sich überzeugt, dass die zuckerfreie Gerbs. in der That die Zusammensetzung I (s. u.) hat und gleich

Digallussäure ist. Er hat ferner einige Bleisalze: $C_{14}H_6Pb_2O_9 + 2H_2O$ u. $C_{14}H_4Pb_3O_9$ dargestellt. (Formel I entsprechend können noch 4 Acetyle oder Benzoyle in die Digallussäure eingeführt werden.) Die *Tetracetylgerbsäure*, $C_{14}H_6(C_2H_3O)_4O_9$, ist eine weisse, blumenkohlähnlich krystallisirte Verbindung, kaum löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in kochendem Weingeiste. Sie giebt keine Eisenreaction mehr und lässt mit conc. Schwefelsäure bei 100° Rufigallussäure entstehen. Letztere entspricht der Formel II gleich Digallussäure-Anhydrid. — Was die Ellagsäure betrifft, so kommt ihr bei 100° getrocknet die Formel III u. ihrem Anhydrid die Formel IV zu, welche Formeln sämmtlichen Reactionen der *Ellagsäure* entsprechen. Wasserstoffaddition ist bis jetzt noch nicht gelungen. — Der bereits 1864 von Grimaux beschriebene *Gallussäureäther* wird durch Arsensäure in conc. Lösung nur schwierig angegriffen. Leichter wirkt Phosphoroxychlorid, aber in beiden Fällen werden Gemenge erhalten, aus welchen Vf. den Gallussäureäther nicht rein abscheiden konnte. — *Triacetylgallussäureäther*, $C_7H_2(C_2H_3O)_3.C_2H_5.O_5$, ist eine syrupartige Flüssigkeit. Er giebt keine Eisenreaction und fällt Bleisalze nicht mehr, während der Gallussäureäther sich mit Eisenchlorid dunkelblau färbt und mit überschüssigem Bleiacetat ein schönes weisses Pulver von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_7H_2(C_2H_5)O_5\\C_7H_2(C_2H_5)O_5\end{matrix}\right\}Pb_3$ entstehen lässt. Das Hauptproduct der trocknen Destillation des Gallussäureäthers ist Pyrogallussäure und nicht ein Aethylderivat derselben, wie Grimaux angiebt. — Auch die *Salicylsäure* kann durch directe Einwirkung des Phosphoroxychlorids in condensirtere Verbindungen verwandelt werden. Der in heissem Wasser nicht lösliche Antheil des Productes enthält zwei Verbindungen:

$$\underset{\text{Salicylid.}}{C_7H_4O_2} = C_7H_6O_3 - H_2O \text{ und } \underset{\text{Tetrasalicylid.}}{C_{28}H_{18}O_9} = 4C_7H_6O_3 - 3H_2O.$$

Ersteres krystallisirt aus kochendem Weingeiste; letzteres ist ein festes brüchiges Harz. Auch Nitrosalicylsäure ist der Reaction des Phosphorchlorids zugänglich. Salicylaldehyd giebt ein purpurrothes, nicht krystallisirendes Condensationsproduct, welches sich in Alkalien mit prachtvoll violetter Farbe löst.

I. II. III. IV.



Digallussäure. Digallussäureanhydrid. Ellagsäure. Anhydrid.

(Ber. Chem. Ges. 4. 967.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Baltzer, Mittheilungen über den *Adamellogranit* und den darin enthaltenen Glimmer. Er hält dieses Gestein der Adamellogruppe (südlich vom Ortler), das vom Rath als eigenthümliche Felsart beschreibt, während Zirkel es zum Diorit rechnet, nur für eine Granitvarietät, u. a. deshalb, weil im Hintergrunde des Salarnothals Hornblende-freie Vorkommnisse sich finden, die dann vom Granit kaum zu unterscheiden sind. Die Analyse des im Gestein enthaltenen, bei 100° getrockneten Glimmers ergab:

Kieselsäure	36,43	Sauerstoffverhältniss von
Eisenoxyd	16,71	$RO : R_2O_3 : SiO_2 = 4 : 5,88 : 9,72.$
Thonerde	14,40	Hiermit ergiebt sich für den Adamellogranit-Glimmer Folgendes:
Eisenoxydul	17,40	Derselbe reiht sich der allgemeinen Formel der Magnesia-Glimmer
Magnesia	6,87	an, welche Verbindungen von Singulo-Silicaten sind:
Kalk	1,66	$m(2RO.SiO_2) + n(2R_2O_3, 3SiO_2)$
Kali	5,54	Er bildet den bisher noch nicht beobachteten Fall, wo $m = 2$, $n . n = 1$,
Natron	0,03	seine Formel ist daher $2(2RO,SiO_2) + 2R_2O_3, 3SiO_2$. Seiner Zusammen-

setzung und Formel nach ist er ein Eisenoxydul-Magnesiaglimmer und schliesst sich dem Lepidomelan von Soltmann ($n = 1, m = 1$), sowie Scheerer's Glimmer aus dem Zirkonsyenit von Norwegen ($n 1, m = 3$) an. Ausführlicheres darüber und über die geognostischen Verhältnisse des Salarnothals hat Baltzer veröffentlicht in der Zeitschrift der „Züricher naturforschenden Gesellschaft" und im Jahrbuch 1870 des „Schweizer-Alpen-Clubs". (Ber. Chem. Ges. 4. 983.)

Baltzer, Ueber einen, dem alpinen braunen Jura angehörigen *Eisen-Oolith (Blegioolith)* vom Glärnisch im Canton Glarus. Dieses Sedimentgestein bietet insofern ein allgemeines Interesse, als sich an ihm die Bildung auf nassem Wege durch Absatz aus einem ehemaligen

Jurameere chemisch nachweisen lässt. Extrahirt man nämlich dies Eisenerz mit Wasser, so enthält die Lösung die Bestandtheile des Meerwassers, d. h. kleine aber nachweisbare Quantitäten von Cl(Br, J) Magnesia und Alkalien. Um zu entscheiden, ob diese Körper nicht etwa durch nachträgliche Infiltration hineingekommen seien, wurden trockene Stücke vom Anstehenden bis Mitte der compacten Masse herausgearbeitet, dieselben lieferten bei der Prüfung dasselbe Ergebniss. Eine Chlorbestimmung ergab 0,034 p. c. Cl.; es hat somit das Gestein bei seinem Absatze mechanisch Meerwassertheilchen eingeschlossen und deren Salzgehalt seiner Masse einverleibt. Es ist bekannt, dass in den meisten Quellwassern Chlorüre vorkommen; auch hat die Untersuchung der Urfelsarten gezeigt, dass viele derselben Chlor enthalten. Struve fand im Basalt, Porphyr und Klingstein Chlornatrium; E. Schweizer im Kreuznacher Porphyr 0,1 Cl.; Kennedy im Basalt 0,01 p. c., Klaproth 0,001, Bischof 0,0008 p. c. H Cl, während Bock in sechs anderen Basaltproben keine Spur von Cl entdecken konnte. Doch vermisst man in der Literatur Angaben über den Chlorgehalt der Sedimentgesteine; Bischof führt ganz vereinzelt an, dass Siegwart in einem bituminösen Liasschiefer Würtembergs Jod nachgewiesen habe. Der besprochene Eisenoolith besitzt ca. 1 Meter Mächtigkeit, steht an in einer Höhe von ca. 5000 Fuss und darunter und ist dem weissen Jura unmittelbar unterlagert. Im 16. Jahrhundert wurde dieser Eisenstein an verschiedenen Stellen am Glärnisch bergmännisch ausgebeutet und unten im Thal auf Eisen verschmolzen. Der Ertrag entsprach den Kosten und der Mühe nicht, daher die Baue eingingen, wie die meisten alpinen Bergwerksunternehmungen. — Im gleichen geologischen Horizont liegt der Eisenstein vom Gonzen bei Sargans. (Ber. Chem. Ges. 4. 983.)

G. Millne Stephen theilt der geologischen Gesellschaft in London mit, dass an den Ufern des Flusses Bondé an der Nordostküste von Neucaledonien ein reiches *Goldlager* und in Neuengland (Neu-Südwales) ein grosses *Zinnerzlager* aufgefunden worden sind. (Chem. N. 25. 20.)

8. Technische Chemie.

O. H. Hahn, *Bleischmelzöfen* in Nevada und Utah. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. 31. 45.)

Wood's *Druckregulator für Gebläse* beruht darauf, dass bei verstärktem Winddrucke der Dampfzutritt in den Dampfcylinder vermindert wird. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. 31. 45; Engineering 1871. 204.)

Anton Kerpély, *Eisenhüttenwesen in Ungarn*, sein Zustand und seine Zukunft. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. 31. 46.)

Bessemer-Stahlerzeugung unmittelbar aus weissem Roheisen. Seitdem man die Erfahrung erlangt hat, dass die Qualität des Bessemerstahls um so besser ausfällt, je mehr das verwendete Roheisen frei ist von P, S, As, von Erdmetallen, von überflüssigem Si, seitdem trachtet man auch allen Gehalt an Si und Erdmetallen im Roheisen entbehrlich zu machen, und ist bemüht, die reineren weissen Roheisensorten statt der jetzt nöthigen tiefgrauen zu verwenden. Vom P-Gehalte des Roheisens wird durch den Bessemer-Process nichts abgeschieden, er bleibt vollständig im Stahlproducte, und von Si bleibt von 1,96 p. c. Gehalt des Roheisens 0,33 im Stahle = 11,0 p. c. des ursprünglichen. Durch blosse Si-Spur im Roheisen müsste daher die Qualität des Stahles sehr gewinnen, da ein Si-freies Roheisen dann um so weniger von Al, Mg oder Ca etwas enthält. Bevor aber Versuche im Grossen darüber statthaft sind, ist es erforderlich, theoretisch zu ermitteln, ob der bis jetzt unumgänglich nöthige Si-Gehalt zum Theil oder ganz entbehrlich gemacht werden kann, und auf welche Weise, durch welche Ersatzmittel? Die Nebenbestandtheile des Fe im Roheisen, und zwar C, Mn, Si, Mg, Ca etc. liefern durch ihre Verbrennung mit atmosphärischem O die erforderliche Temperatur, um entkohltes Eisen nicht blos flüssig zu machen = 1530°, sondern auch ihm eine Ueberhitze von wenigstens 150° (etwa 170°) = 1700° zu ertheilen. Vf. berechnet nun auf theoretischem Wege, dass bei Anwendung von kaltem Gebläsewinde das Silicium durch seine Verbrennung über die Hälfte der nöthigen Gesammtwärme zu liefern hat. Bei 500° warmem Gebläsewinde wird durch Verbrennung von Eisen, Mangan und Kohlenstoff etwa $^3/_4$ der nöthigen Wärme geliefert, der Rest müsste ohne Si-Verwendung durch 1,0 C und 2,9 Mn ersetzt werden, es dürfte aber schwer ein Roheisen mit 4,6 C- und 8,1 Mn-Gehalt zu beschaffen sein. Andere Verhältnisse ergeben sich jedoch, wenn nicht völlige Entkohlung dieses Roheisens bewirkt, sondern unmittelbar, ohne nachträglichen Zusatz von Spiegeleisen, Stahl erzeugt wird, weil es hierzu einer geringeren Temperatur bedarf als zu dem kohlenfreien Eisen. (Oesterr. Ztschr. 20. 36.)

H. Frühling, *Färben von Cämentarbeiten.* Setzt man Farbstoffe zur frisch angemachten Cämentmasse, so werden dadurch keine reinen Farbentöne hervorgebracht, auch wird die Festigkeit der Cämentmasse beeinträchtigt. Sehr dauerhafte Färbungen erhält man dagegen durch stereochromische Anstriche. Billige und dauerhafte Anstriche erhält man, indem man den trockenen Farbenkörpern ein gleiches Volumen feinst gepulverten Chalcedons (Feuerstein) beimengt und diese Mischung, mit dünner Kalkmilch angerührt, auf die frischen Oberflächen der Cämentarbeiten aufträgt. Noch besser haftet der Anstrich, wenn man der

flüssigen Farbe etwas Wasserglas beimischt. Das durchscheinend hellgrane Pulver des gepulverten Chalcedons hat eine so geringe Deckkraft, dass die Farben durch dessen Beimengung kaum verändert werden. Selbstredend sind nur ächte, gegen Alkalien unempfindliche Mineralfarben hierzu anwendbar. Der Widerstand der Anstriche gegen atmosphärische Einflüsse ist so vollständig wie der des Cämentgusses selbst; ein Ablösen findet nicht statt. Der Ton dieser Anstriche ist sehr angenehm durchscheinend und den ästhetischen Gesetzen der Sculptur und Architektur angemessen. Wandflächen von grosser Schönheit erhält man durch Auftragen einer Mischung von feinst pulverisirtem Marmor und Chalcedon zu gleichen Theilen. Dieser Mischung setzt man etwas Chromgrün (Chromoxyd) zu, so dass der Ton derselben schwach zur Geltung kommt. Das Auftragen des Anstrichs muss stets kurz nach dem Abbinden des Cämentes geschehen, und die Technik muss so gehandhabt werden, dass möglichst ein einziger Anstrich genügt, um die gewünschte Farbe zu erreichen. Wenn dieser nicht gelingt, so muss der zweite Anstrich mit der in verdünnter Wasserlösung vertheilten Farbe gemacht werden. Ein reichliches Benässen der Arbeit während der ersten acht Tage nach der Vollendung ist unerlässlich, um die innigste Verbindung mit der Cämentmasse zu erzielen. (Must. Ztg. 21. 32.)

Verwendung des krystallisirten Silbersalpeters für *photographische Bäder*. Schon vor Jahren wurde von competenter Seite für photographische Silberbäder der ausschliesslichen Verwendung des krystallisirten salpetersauren Silbers an Stelle des altherkömmlichen, geschmolzenen und in Stangen gegossenen Höllensteins das Wort geredet. Es wurde damals schon nachgewiesen, dass beim Schmelzen des Silbersalpeters selbst bei grösster Vorsicht es sich nicht vermeiden lasse, dass kleine Mengen von salpetrigsaur. Silber gebildet werden, und dass diese später im photographischen Bade zur Bildung von Schleiern (d. h. gleichmässigen Ausscheidungen von Silberniederschlägen über die ganze Negativplatte) Veranlassung geben, welche selbst durch Zusatz von Salpetersäure zum Bade nicht fortgeschafft werden können. Es kommt hier dazu, dass geschmolzener Silbersalpeter nicht selten eine stark alkalische Reaction zeigt, welche dem praktischen Photographen eine sehr vorsichtige und daher nicht leicht zu bewerkstelligende Neutralisation aufnöthigt. Im Gegensatze hierzu erweist sich das krystallisirte salpetersaure Silber stets absolut frei von salpetrigsaurem Salz, und die Spuren von Salpetersäure, welche den Krystallen etwa anhängen, sind bei sonst normaler Reinheit des Silbersalzes nicht schädlich, sondern sogar vortheilhaft, da jedes photographische Silberbad eine wenn auch ganz geringe Spur freier Salpetersäure nöthig hat. Da die geschilderten Vorzüge des krystallisirten Silbersalpeters vor dem Höllenstein in Stangen, wie uns die Praxis lehrt, in letzter Zeit mehr und mehr in Vergessenheit gerathen sind, erlauben wir uns heute, dieselben wieder in Erinnerung zu bringen. Es verdient bemerkt zu werden, dass sowohl in England und Amerika, als auch zum grössten Theil in Frankreich für die Photographie schon seit vielen Jahren fast nur das krystallisirte Salz verwendet wird. (Chem. Fabr. auf Act.)

Ueber die Messung sehr hoher Temperaturen und die Temperatur der Sonne,

von

H. Sainte-Claire Deville.

Seit einiger Zeit spricht man bei Gelegenheit der Betrachtungen über die Wärmeverhältnisse der Sonne viel von sehr hohen Temperaturen. Man bedient sich dabei so grosser und wieder auch so von einander abweichender Zahlen, dass Vf. es für passend hält, sich über das, was wir über diesen Gegenstand vom physikalisch-chemischen Standpunkte wissen, auszusprechen.

Der Begriff der Temperatur ist aus unserer Empfindung für Wärme und Kälte entstanden. Nachdem man beobachtet hatte, dass die Körper sich im Allgemeinen bei Erwärmung ausdehnen und bei der Abkühlung zusammenziehen, bediente man sich der Flüssigkeiten, um durch deren Ausdehnung Temperaturdifferenzen auszudrücken. Allein man überzeugte sich bald, dass Thermometer mit verschiedenen Flüssigkeiten unter sonst gleichen Umständen doch nicht dieselbe Temperatur ergaben, und adoptirte deshalb das Luftthermometer, weil man annahm, dass die Ausdehnung der Luft eine vollkommen gleichmässige sei. Diese Annahme involvirt indess eine

petitio principii, welche noch immer nicht aus den physikalischen Lehrbüchern verschwunden ist. Denn man vermag eine gleichmässige Ausdehnung weder auszudrücken unter Benutzung des Begriffes der Temperatur, welche man ja eben durch die Ausdehnung bestimmt, noch indem man von Wärmemengen ausgeht, welche ihrerseits durch eine Function der Temperatur ausgedrückt werden, noch endlich durch die specifische Wärme, welche von dieser Function abhängt. Man muss daher zu einer methematischen Vorstellung greifen und diese durch das Experiment prüfen. Man nimmt an, dass in einem vollkommenen Gase die Arbeit der Wärme ausschliesslich lebendige Kraft, oder Temperatur, und äussere Arbeit, oder Ausdehnung, erzeugt: das Volumen eines vollkommenen Gases wächst proportional mit der Zunahme dieser unbekannten Ursache, welche man Wärme nennt: Die Ausdehnung ist gleichmässig. Die Luft ist ein fast vollkommenes Gas; dies drückt man aus, indem man sagt, ihr Ausdehnungscoëfficient und ihre specifische Wärme sind nahezu constant und unabhängig von der Temperatur, und deshalb eben bedient man sich ihrer als Thermometer.

In jedem Falle muss diese thermometrische Substanz einer Prüfung unterworfen werden, und wenn dieselbe auch bei nicht allzu grosser Entfernung von 0° genügende Resultate giebt, so kann man doch sagen, dass die Bestätigung der obigen Annahme für höhere Temperaturen vollständig fehlt. Ausserhalb der engen Grenzen, innerhalb deren sich unsere Versuche bewegen, ist es unmöglich, sich eine rationelle Vorstellung von Temperaturen zu machen, die in Luftvolumen ausgedrückt sind, und anders können diese nicht ausgedrückt werden. Denn wenn sich auch die Luft für solche thermometrische Bestimmungen nicht als ungeeignet erweist, so fehlt es doch vollständig an Gefässen, um sie einzuschliessen. Troost u. Vf. haben gezeigt, dass die für solche Zwecke sich am besten eignenden Metalle schon bei Temperaturen für Gase, die in Vergleich mit den für die Sonne angenommenen sehr niedrig sind, durchdringlich werden. Die Versuche Graham's über die Permeabilität des Platins und des Eisens, welche Graham noch auf das Palladium, das Kupfer und andere Metalle ausgedehnt hat, machen es unmöglich, für Pyrometer einen metallischen Gasbehälter anzuwenden. Das Porcellan allein erscheint passend, aber nur, wenn es mit besonderen Vorsichtsmaassregeln hergestellt ist und man die Geschicklichkeit gewinnt, es mit dem Glaslöthrohre so zuzuschmelzen, wie man Glasröhren vor der Lampe schliesst. Unter diesen Bedingungen haben die Genannten bestimmt, dass sich die Luft bis 1554° ausdehnt. Aber weiss man, ob sie sich oberhalb dieses Punktes durch die Wärme auch noch ausdehnt? Es existirt hierüber kein entscheidender Versuch und da das Porcellan bei jener Temperatur zu erweichen beginnt, so sind wir beim gegenwärtigen Stande der Wissenschaft durchaus nicht in der Lage, den Beweis zu liefern, dass die Luft sich oberhalb 1554° noch ausdehnt. Vf. will diese Erwägung nur denjenigen anheim geben, welche von Temperaturen von 10,000, 27,000 und selbst Millionen Graden sprechen; er wirft diesen Zweifel nur auf, um den Anforderungon der Logik zu genügen, ohne jedoch wirklich den Gedanken zu hegen, dass er mit Troost schon in der That die Grenzen der Ausdehnung der Gase durch die Wärme und in Folge dessen die des Thermometers erreicht habe.

Wenn man die Hypothese der unbegrenzten Ausdehnbarkeit der Gase annimmt, so muss man auch eine andere annehmen, welche sich wie jene auf die Verallgemeinerung eines gegenwärtig wohl bewiesenen Factums stützt: die progressive und continuirliche Zersetzung oder Dissociation der Körper unter dem Einflusse der Wärme. Wenn man als thermometrische Substanz anstatt Luft Wasserdampf oder Kohlensäure nehmen würde, deren Ausdehnungscoëfficienten nahezu denen der Luft gleichkommen, so würde z. B. die Anwendung von Kohlensäure eine Fehlerquelle einschliessen, welche auf die Genauigkeit der pyrometrischen Bestimmung einen grossen Einfluss üben müsste. Denn die Kohlensäure erleidet schon bei Rothglühhitze in sehr wahrnehmbarer Weise Dissociation und würde deshalb höhere Temperaturen an-

zeigen als die Luft.* Wer aber will behaupten, dass selbst der Wasserstoff ein einfacher Körper ist und sich bei Temperaturen, die durch Millionen von Graden auszudrücken sind, nicht in seine Bestandtheile zerlegen könnte. Bevor man die Erscheinung der Dissociation kannte, berechnete man die Verbindungstemperaturen der Körper, indem man die Verbindungswärme der Elemente durch das Gewicht und die spec. Wärme der Verbindung dividirte. Man gelangte so durch Erwägungen, die lange Zeit classisch gewesen sind, zu sehr beträchtlichen Zahlen und fand z. B. für die Verbrennungswärme des Wasserstoffes 6800°. Nachdem DEBRAY und Vf. durch sichere pyrometrische Methoden gezeigt hatten, dass diese Temperatur nur etwa 2500° sein könnte, hätte man daraus nur schliessen können, dass sich die spec. Wärme des Wasserdampfes in ganz unvorhergesehener Weise und in ausserordentlichem Verhältnisse mit der Temperatur ändere. Glücklicher Weise kannte man schon damals die wahre Ursache der Erscheinung und jene verhältnissmässig niedere Temperatur bewies nur, dass das Wasser zur Hälfte in der Löthrohrflamme dissociirt ist und dass die Tension der Dissociation sich etwa halb so gross stellt als die Tension der umgebenden Luft. Hier liegt also ein Fall vor, dass Schlussfolgerungen, die auf sehr annehmbaren Voraussetzungen ruhten, doch Zahlen in die Wissenschaft eingeführt haben, welche jetzt durch das Experiment widerlegt worden sind, und dieses Beispiel muss in Bezug auf die Aufstellung von Zahlenwerthen, welche sich weit von der experimentellen Basis entfernen, zur Vorsicht mahnen.

Die Unsicherheit nimmt aber noch zu, wenn man versucht, sich Rechenschaft von der Ursache zu geben, durch welche jene hohen Temperaturen erzeugt werden, indem man die durch die Ausdehnung gemessenen Temperaturen mit den Wärmemengen vergleicht, welche durch die chemische Verbindung, z. B. durch die Verbrennung von Wasserstoffgas an der Oberfläche der Sonne entwickelt werden. Vf. nimmt die Hypothese an, welche die Ursache der Verbindungswärme in der Aufhebung der Bewegung der Moleküle, die sich bei ihrer Vereinigung auf einander stürzen, erblickt. Das Auftreten von lebendiger Kraft bei der chemischen Verbindung wird auf mancherlei Weise erkannt: sie ertheilt dem Aether Schwingungen von sehr verschiedener Geschwindigkeit, so dass dadurch Lichtstrahlen, Wärmestrahlen, chemische Strahlen u. s. w. entstehen, deren Wellenlängen unter einander sehr verschieden sind. Nur eine einzige Gattung dieser Strahlen, die Wärmestrahlen, kann das Volumen der thermometrischen Substanz verändern. Die anderen Strahlen dagegen üben keinen Einfluss darauf und es wird erlaubt sein, anzunehmen, dass von einem gewissen Momente an, wenn die Temperatur des zusammengesetzten Körpers eine gewisse Höhe erreicht hat, die Lichtschwingungen und chemischen Schwingungen die einzigen Producte der Verbrennungsarbeit sind und dass durch sie allein die Transformation der verschwundenen Molecularbewegung manifestirt wird. Diese Idee lässt sich vielleicht noch anschaulicher machen. Man denke sich eine Dampfmaschine, die auf einer ungenügenden Grundlage in einem Gebäude aufgestellt ist, dessen Balken beweglich sind, so dass die Bewegung der Dampfmaschine ein allgemeines Erzittern und eine beträchtliche Vibration aller Träger erzeugt. Steigert man allmälig den Druck des in den Cylinder eintretenden Dampfes, so ist es möglich, dass in einem gewissen Zeitpunkte die Geschwindigkeit des Schwungrades oder die Arbeit der Maschine nicht mehr zunimmt, sondern dass die lebendige Kraft, welche durch die Schwingungen des Fundamentes und des Gebäudes vernichtet wird, fast die ganze Wärme, die man oberhalb einer gewissen Grenze aufwendet, absorbirt. Es kann daher auch eine gewisse Temperatur geben, welche man durch den Act der chemischen Verbindung nicht mehr steigern kann, oder mit anderen

* Dies konnten DEVILLE und TROOST bei den Versuchen über den Siedepunkt des Zinks wohl wahrnehmen, da bei Anwendung von Kohlensäure immer höhere Zahlen resultirten als bei Wasserstoff.

Worten: Die Temperaturzunahme kann möglichen Falles keine unbegrenzte sein. Es ist daher wenigstens klug, nicht solche Temperaturen anzunehmen, welche sich in so ausserordentlicher Weise von den uns bekannten entfernen. Es scheint indess geeignet, die Grenzen zu bestimmen, innerhalb deren die Messung der Temperaturen durch Zusammendrückung der Luft in Folge ihrer Erwärmung möglich ist.

Es ist klar, dass Metallhüllen zu diesem Zwecke ebenso ungeeignet sind, wie für die Untersuchung der Ausdehnung, und dass Gefässe von Porcellan der Einwirkung des Feuers weniger widerstehen, wenn sie von Innen heraus einen starken Druck auszuhalten haben, als wenn der Druck von Innen und Aussen beinahe gleich gross ist. Aber man kann in einem sehr widerstandsfähigen Eudiometer eine lebhafte, fast momentane Verbrennung ausführen und durch Gewichte, die man auf ein Ventil setzt, den Maximaldruck der Gase, z. B. von Wasserstoff im Innern, messen. Dies hat bereits Bunsen gethan und ist durch solche Versuche dazu gelangt, die Verbrennungstemperatur des Wasserstoffes auf 2800° festzustellen. Wenn die Dissociation des Wassers und anderer Substanzen nicht bekannt gewesen wäre, so hätte Bunsen natürlicher Weise nicht dazu kommen können, aus dem verhältnissmässig niedrigen Drucke von 10 Atmosphären, den er in seinem Eudiometer beobachtete, zu schliessen, dass nur die Hälfte des Sauerstoffes und Wasserstoffes sich verbunden haben. Er würde wohl entweder eine beträchtliche Zunahme der spec. Wärme des Wasserdampfes mit der Temperatur oder eine beträchtliche Abnahme der Zusammendrückbarkeit der Gase bei steigernder Temperatur haben annehmen müssen. Indessen kann auch heute noch diese letztere Hypothese nicht von der Hand gewiesen werden, und Vf. hält es für unerlässlich, dass nach dieser Richtung hin entscheidende Versuche (die freilich sehr schwer auszuführen sind) angestellt werden müssen. *

---

* Vf. bemerkt, dass die Zahl 2800, welche Bunsen für die Verbrennungswärme erhalten und die Zahl 2500°, welche er und Debray gefunden haben, wohl nur deswegen von einander abweichen, weil die Versuche unter verschiedenen Bedingungen angestellt worden sind. Ebenso wie der Condensationspunkt des Wasserdampfes mit dem Drucke steigt, ebenso wird auch die Tension des Wasserdampfes (die der Dissociationstension complementär ist) in der Flamme eines Knallgebläses mit dem äusseren Drucke steigen und somit auch die Temperatur der Flamme selbst zunehmen. Diess ist der Grundgedanke, welchen Vf. in Gemeinschaft mit Gernez gegenwärtig auf experimentellem Wege verfolgt. In einer cylindrischen Kammer aus Eisen, welche 40 C.-C. Rauminhalt hat und deren Wände so stark sind, dass sie einem Drucke von 11 Atmosphären Widerstand leisten, haben sich die Vff. ein besonderes Laboratorium eingerichtet. Nachdem sie sich selbst in den Raum begeben haben, wird die Luft durch eine Maschine comprimirt, dann bestimmen sie, wie in freier Luft, auf bekannte Weise den Zustand der Substanzen in dem Augenblicke, in welchem sie sich innerhalb der Flammen verbinden und beobachten die dadurch erzeugten Temperaturen. Wenn man einige Vorsichtsmaassregeln anwendet, so ist die Steigerung des Luftdruckes mit keinen besonderen Gefahren verknüpft. Die Unbequemlichkeit, die man anfänglich beim Athmen empfindet, legt sich nach einiger Zeit, selbst wenn man den Druck auf $2^{7}/_{10}$ Atmosphäre steigert, wie dies schon geschehen ist; allein man darf diese Versuche nur während des Sommers ausführen wegen der grossen Abkühlung, die während der Ausdehnung der Luft eintritt. In dieser Weise wurde bis jetzt schon die durch Sauerstoff angeblasene Kohlenoxydgasflamme untersucht. In derselben schmilzt bei einem Drucke von $1^{7}/_{10}$ Atmosphäre Platin unter lebhaftem Funkensprühen und mit grosser Leichtigkeit, was an freier Luft nicht stattfindet, und schmilzt in den oberen Theilen des Flammenkegels, wo es bei gewöhnlichem Luftdrucke nur roth glüht. Die Temperatur dieser Flamme steigert sich daher mit dem Drucke, weil die Substanzmengen, welche sich mit einander verbinden grösser, und die Dissociation geringer sind. Hiernach lässt es sich, wie Vicaire bemerkt hat, erklären, weshalb Bunsen bei seinen Versuchen eine höhere Temperatur erhalten hat. Vicaire macht darauf aufmerksam, dass die Verbrennung des Wasserstoffs in dem Eudiometer grösser sein muss als in einem offenen Heerde, dessen sich Debray und Deville bedient haben. Der Druck in dem Eudiometer schwankte zwischen 1 und 10 Atmosphären und deshalb kann die Temperatur darin 2800° erreichen, während die Genannten nur 2500° berechnen. Man weiss übrigens durch die Versuche von Frankland, dass die Helligkeit der Wasserstoffflammen mit dem Drucke beträchtlich zunimmt. Wenn man Knallgas in einem geschlossenen Eudiometer verbrennt, so sieht man dasselbe lebhaft leuchten, während die Flamme des Knallgases bei gewöhnlicher Temperatur kaum sichtbar ist. Es ist also bei Bunsen's Versuchen eine Verlustquelle vorhanden, für welche man schwer einen bestimm-

Die Resultate, die CAILLETET in anderer Zeit erhalten hat, indem er die Volumenverminderung von Gasen unter einem Drucke von mehreren 100 Atmosphären bestimmte, zeigen, wie richtig es ist, nicht zu schnell für die Luft eine gleichmässige Zusammendrückbarkeit bei hohen Temperaturen durch die Wärme anzunehmen. Man sollte sich daher, ehe man von solchen Temperaturen spricht, wie man sie für die Sonne annimmt, fragen, ob die unbegrenzte Zunahme der von einem Gase absorbirten Wärme auch eine unbegrenzte Zunahme des Druckes, der zur Messung der Temperatur dient, bewirkt. Luft von 27000° und 760 Millimtr. Spannung würde eine solche Verdünnung haben, wie man sie mittels einer gewöhnlichen Luftpumpe hervorbringen kann. Wie weit sind wir von der Erreichung einer solchen Grenze entfernt!

Kurz, wenn man von excessiven Temperaturen und deren Messung spricht, so heisst dies, eine unbegrenzte Ausdehnbarkeit oder Zusammendrückbarkeit der Gase durch die Wärme, oder aber eine unbegrenzte Temperatursteigerung durch die chemische Verbindung annehmen, was nicht bewiesen ist. (C. r. 73. 145.)

Bibliographie.

Arendt, Dr. **Rudolf,** Lehrbuch der anorganischen Chemie nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft, auf rein experimenteller Grundlage. Für höhere Lehranstalten und zum Selbstunterricht methodisch bearb. 2. umgearb. u. verm. Aufl. Mit zahlreichen in den Text eingedr. Holzschn. und einer farb. Spectraltafel. In 2 Lfg. gr. 8. (1 Lfg. S. 1—144.) Leipzig, Voss. 2½ Thlr.

Beasley (Henry), Pocket Formulary and Synopsis of the British and Foreign Pharmacopoeias. 9th edit. including the Formulae of the British Pharmacopoeia of 1867. 18mo. pp. 550, cloth, (Churchill.) 6s.

Bender, Priv.-Doc. Dr. C., die Bedeutung u. Verwerthung der Atomenlehre in der Chemie. Vortrag. gr. 8. (37 S.) Nördlingen, Beck. ⅓ Thlr. (36 Kr. rh.)

Birkinshaw (S.), Simple Studies on Straight Line and Perspective. 4to. cloth, 2s. 6d. (Philip.)

Böttger, Dr. **Rud.** u. Dr. **N. Gräger,** Handwörterbuch der technischen Chemie f. Fabrikanten, Gewerbtreibende, Künstler, Droguisten etc. 2. verm. Aufl. gr. 8. (X, 634 S.) Weimar 1872, B. F. Voigt. 1⅔ Thlr.

Breiting, Dr. **Carl,** Untersuchungen betr. den Kohlensäuregehalt der Luft in Schulzimmern. Bericht an das Sanitätscollegium von Basel-Stadt. gr. 8. (69 S. mit 9 Steintaf. in gr. 8. u. qu. 4.) Basel, Schweighauser. ⅔ Thlr.

Büchner, Prof. Dr. **Ph. Th.,** Lehrbuch der anorganischen Chemie nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft. Mit zahlreichen in den Text eingedr. Holzst. und einer farb. Spectraltafel. 2. Abth. gr. 8. (S. 417—736.) Braunschweig 1871, Vieweg u. S. 1⅚ Thlr. (1. u. 2. 4⅙ Thlr.)

Claus, Prof. Dr. **Adph.,** die Grundzüge der modernen Theorie in der organischen Chemie. (Aus „Festschrift zur Feier des 50jähr. Jubiläums der naturforsch. Gesellschaft zu Freiburg in B.) gr. 8. (VIII, 119 S.) Freiburg in B., (Schmidt.) ⅔ Thlr.

Cohen, Priv.-Doc. Dr. **Emil,** die zur Dyas gehörigen Gesteine d. südlichen Odenwaldes. Nebst 2 lith. und color. Karten (in Fol.) gr. 8. (134 S.) Heidelberg, Winter's Univ.-Buchh. 1⅓ Thlr.

Duquesnel, De l'aconitine cristallisée et des préparations d'aconit, étude chimique et pharmacologique. In 8°, 43 p. Paris, imp. *Hennuyer;* lib. J. B. Baillière et fils.

Elsner, Dr. **L.,** Mittheilungen, die chemisch-technischen der neuesten Zeit, ihrem wesentl. Inhalte nach alphabetisch zusammengestellt. 26 Hft. Die Jahre 1870 u. 1871. gr. 8. (XIV, 189 S.) Berlin 1872, Springer's Verl. 1¼ Thlr.

Fitzinger, Dr. **Leop. Jos.,** Versuch u. Erklärung der ersten oder ursprünglichen Entstehung der organischen Körper und ihrer Mannigfaltigkeit in Uebereinstimmung mit den Gesetzen der Natur. Weder nach den Grundsätzen *Lamark*'s noch *Darwin*'s und im Gegensatze zur Lehre der neuesten Zeit. gr. 8. (32 S.) Leipzig, literar. Museum. 4 gr.

---

ten Werth annehmen kann, nämlich die Strahlung. Dieser Verlust ist im Kalkheerde gleich Null, weil derselbe undurchdringlich für Wärme ist. Ebenso ist letzterer undurchdringlich für Licht und für chemische Strahlen, deren Einfluss auf die Entwicklung der Temperatur sich kaum ahnen lässt. Vf. glaubt, dass bei der Bestimmung der Verbrennungswärme eines Körpers, welcher mit leuchtender Flamme brennt, verschiedene Werthe erhalten werden, wenn man mit einem undurchsichtigen und athermanen oder mit einem durchsichtigen und diathermanen Eudiometer arbeitet.

Flammarion, L'Atmosphère, description des grands phénomènes de la nature. Ouvrage contenant 15 pl. chromolithographiées et 228 grav. sur bois. Gr. in -8°, VII -828 p. Paris, imp. Lahure; lib. Hachette et Co. 20 fr.

Fresenius, R., E. Neubauer u. E. Luck, DD., die künstlichen Dünger. Gutachten über die besten Methoden der Analyse derselben. (Aus „Zeitschr. für analyt. Chemie.") gr. 8. (28 S.) Wiesbaden 1871, Kreidel. 6 gr.

Gmelin-Kraut's Handb. der Chemie. Anorganische Chemie in 3 Bdn. 6. umgearb. Aufl. Mit Abbild. in Holzschn. Hrsg. v. Prof. Dr. *Karl Kraut*. 3. Bd. bearb. v. Lector Dr. *S. M. Jörgensen*. 3. u. 4. Lfgr. gr. 8. (S. 177—336.) Heidelberg, Winter's Univ.-Buchh. 1 Thlr.

Graham-Otto's ausführliches Lehrb. der Chemie. 4. umgearb. Aufl. 2. Bd. In 3 Abtheilungen. Anorganische Chemie von weil. Med.-R. Prof. Dr. *Fr. Jul. Otto*, nach dem Tode des Verf. fortgesetzt von Prof. Dr. *Robert Otto*. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzst. und einer farb. Spectraltaf. 2. Abtheil. 11. Lfg. gr. 8. (S. 977—1072.) Braunschweig, Vieweg u Sohn. à 1/3 Thlr.

Grisebach, A., die Vegetation der Erde nach ihrer klimatischen Anordnung. Ein Abriss der vergleich. Geographie der Pflanzen. 2 Bde. gr. 8. (XII, 603 u. X, 635 S. m. einer chromolith. Karte in qu. Fol.) Leipzig, Engelmann. 6 Thlr.

Henkel, Prof. Dr. **J. B.**, die Elemente d. Pharmacie. Unter Mitwirkung v. Prof. Dr. *G. Jäger* und Doc. Dr. *W. Städel* hrgs. Mit zahlreichen (eingedr.) Holzschn. 11. u. 12. Lfg. gr. 8. Leipzig, E. Günther. à 1/2 Thlr.

Heppe, Dr. **Gust.**, Vademecum d. praktischen Chemikers. Sammlung älterer und neuester Tabellen, Formeln und Zahlen aus dem Gebiete der Chemie, Physik und Technologie. Ein Hand- und Hülfsbuch bei den Arbeiten im Laboratorio und in chem. Fabriken zum Gebrauche f. Apotheker, Brauer, Brenner etc. zusammengestellt. 2. Lfg. 16. (S. 65—128.) Leipzig, Kollmann. à 1/2 Thlr.

Jörgensen, Lect Dr. **S. M.**, *Siemens* u. *Halske*'s Alkohol-Messapparat. Mit 3 (lith.) Tafeln (in qu. Fol.) gr. 8. (24 S.) Berlin, Bittkov. baar 12 gr.

Kremers, P., physikalisch-chemische Untersuchungen. 3. Hft. Aggregatzustand, Gestalt und Volum der Verbind. 1. Ordg. gr. 8. (S. 161—240). Wiesbaden 1871, Limbarth. 12 gr.

Listing, J. B., über das Reflexionsprisma. Eine dioptr. Untersuchung mit Berücksichtigung der praktischen Optik. Mit einer (lithogr.) Figurent. (in qu. 4.) (Aus „Nachrichten der k. Ges. der Wiss.") 8. (52 S.) Göttingen, Dieterich. 8 gr.

Marenzi, Graf **Frz.**, die organische Schöpfung beleuchtet im Geiste neuester wissenschaftl. Forschungen. (Aus „Zwölf Fragmente über Geologie".) 2. Aufl. gr. 8. (21 S.) Triest 1870. (Wien, Mayer u. Comp.) 1/6 Thlr.

Meunier, Le Ciel géologique, prodrome de géologie comparée. In -8°, 251 p. Mesnil, imp. Firmin Didot; lib. Firmin Didot frères, fils et Comp.

Möhl, Dr. **Heinr.**, die Gesteine (Tachylyt, Basalt und Dolerit) der Sababurg in Hessen nebst Vergleichungen mit ähnlichen Gesteinen. (Hierbei 2 Taf. in Farbendruck.) gr. 8. (48 S.) (Cassel, Württenberger.) 1 Thlr.

Neubauer, C., u. J. Vogel, Prof. DD., Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns, sowie zur Beurtheilung der Veränderungen dieses Secretes mit besonderer Rücksicht auf die Zwecke des praktischen Arztes. Mit 3 lithogr. Taf., einer Farbentaf. und 33 (eingedr.) Holzschn. Bevorwortet v. Prof. Dr. *R. Fresenius*. 6. verm. u. verb. Aufl. gr. 8. (XV, 392 S.) Wiesbaden, Kreidel. 2 Thlr. 24 gr.

Payen, A. Précis de chimie industrielle. Paris, Hachette. 2 vol. 1849. 9 fr.

Pierre, J. J. Exercises sur la Physique, ou Recueil de questions susceptibles de faire l'object de compositions écrites, soit dansles classes supérieurs des Lycés, soit aux examens du Baccalauréat ès scienes, soit aux examens d'admission aux principales Ecoles, avec l'indication des solutions. Paris, Gauthier-Villars. 4 fr.

Preyer, W., die Blutkrystalle. Untersuchungen. Mit 3 farb. Tafeln (in gr. 8. und qu. 4.) gr. 8. (VIII, 263 S.) Jena, Mauke's Verlag. 2 2/3 Thlr.

Ramann, G., Leitf. der Mineralogie. Eine populäre Anleit. zur Erklärung der Geologie, Oryktognosie und Geognosie für Lehrer und Lernende. gr. 8. (132 S.) Berlin, Schotte u. Co. 1/3 Thlr.

Reibenschuh, Prof. **Ant. Frz.**, die neueren chemischen Theorien. Einleitung in das Studium der modernen Chemie. Lex. -8. (53 S.) Graz, Ludewig u. Wohlfarth in Comm. 18 gr.

Reichardt, E., die chem. Untersuchungen der Brunnen- u. Quellwasser in Beziehung auf die Gesundheitspflege. [Aus „Zeitschr. f. Epidemiologie u. öffentl. Gesundheitspflege".] gr. 8. (29 S.) Darmstadt, Zernin. 1/6 Thlr.

Reinsch, H., experimentelle Beiträge über die Ernährung der Pflanze, durch welche bewiesen wird, dass die Pflanze ihren Kali- u. Phosphorsäuregehalt grossentheils der Luft verdanke. gr. 8. (34 S.) Erlangen, Deichert. 1/6 Thlr.

Renard, N. A., Electro-chimie. In -8°. 24 p. Nancy, imp. Lordoillet et fils.

Rieth, Priv.-Doc. Dr. **R.**, die Volumetrie oder chem. Maasanalyse zum Gebr. im Laboratorium. Mit 30 (eingedr.) Holzschn. gr. 8. (VIII, 348 S.) Bonn, Cohen u. Sohn. 1 Thlr. 24 gr.

Rivot, Chimie Analytique. 4 vol. in -8, éditeur Dunod, Paris. 56 fr.

Röntgen, Lehr. **Rob.**, die Grundlehren der mechanischen Wärmetheorie nebst einer Beschreibung der wichtigeren Heissluft-, Gas- und Dampfmaschinen und Anwend. jener Lehren zur Berechnung der Leistungsfähigkeit dieser Maschinen. Für Ingenieure, Maschinenbauer und Industrielle, sowie für die Zöglinge höherer gewerbl. oder techn. Anstalten gemeinfasslich bearb. 1. Thl. Die mechan. Wärmetheorie, die Beschreibung u. Berechn. der Heissluft- u. Gasmaschinen. Mit 49 eingedr. Holzschn. (XIV. 298 S.) Jena, Costenoble. 2 Thlr. 12 gr.

Rose, Priv.-Doc. Dr. **Frdr.**, Untersuch. üb. ammoniakal. Kobaltverbindg. Mit e. lith. Taf. (in 4.) gr. 8. (55 S.) Heidelberg, Winter. 16 gr.

Rose, Heinr., Handb. der anal. Chemie 6. Aufl. Nach dem Tode des Vf's. voll. v. *R. Finkener*. 2. Bd. 2. (Schluss-)Lfg. Quant. Analyse. gr. 8. (V u. S. 401—957) m. eingedr. Holzschn. Leipz. Barth. 2 Thlr. 6 gr. (compl. 7 Thlr.)

Roth, Justus, über die Lehre vom Metamorphismus und die Entstehung der krystallinischen Schiefer. (Aus „Abhandl. d. k. Akad. der Wiss. zu Berlin".) gr. 4. (82 S.) Berlin, Dümmler's Verl. in Comm. $1^1/_2$ Thlr.

Roucher, C., du service de la pharmacie militaire, son importance, sa situation actuelle, réformes à introduire dans son organisation. Saint-Germain, imp. Toinon et Co., Paris lib. J. B. Baillière et fils. 1 fr. 25 c.

Royer, M. E., Electro-chimie. Pouvoir hydrogénant du courant intro-pilaire. Transformation de l'acide oxalique et de l'acide carbonique en acide formique. Bordeaux, imp. Gounouilhon.

Sace, éléments de Chimie organique ou synthétique. Paris, Eugène Lacroix. 6 fr.

Saint-Edme, M. E., L'Electricité appliqué aux arts mécaniques, à la marine, au théâtre. Paris, imp. et lib. Gauthier-Villars

Salvétat, A. Leçons de Céramique, professée à l'Ecole centrale des arts et manufactures, ou Technologie céramique, comprenant les Notions de Chimie, de Technologie et de Pyrotechnie applicables à la fabrication, à la synthèse, à l'analyse, à la décoration des poteries. avec 479 fig. dans le text. Paris, Gauthier-Villars. 12 fr.

Sansom (Arthur Ernest). The Antiseptic System, a Treatise on Carbolic Acid and its Compounds; with Inquiries into the Germ Theories of Fermentation, Putrefaction and Infection; the Theorie and Practice of Desinfection, and the Practical Applications of Antiseptics, specially in Medicine and Surgery. (London, Gillman.) 14 Sh.

Schorlemmer, Carl, Lehrb. der Kohlenstoffverbindungen oder der organ. Chemie. Zugleich als 2. Bd. v. Roscoe's kurzem Lehrb. der Chem. Mit in den Text eingedr. Holzst. 8. (S. 1—288.) Braunschweig, Vieweg u. Sohn. $1^1/_3$ Thlr.

Schriften der Ges. zur Bef. d. gesammt. Naturwiss. zu Marburg. 9. Bd. gr. 8. (IV, 385 S. mit 5 Steintaf.) Marburg 1872, Elwert. 3 Thlr.

Schrötter, Dr. A. R. v., ein Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure, besonders im Leuchtgase. (Aus Sitzungsber. d. k. Akad. der Wissenschaft.) Lex. -8 (6 S.) Wien, Gerold. 2 gr.

———, ein Beitrag zur Geschichte der Mangan-Legirungen. (Aus etc.) Lex. -8. (4 S.) Ebd. $1^1/_2$ gr.

———, Beiträge zur Kenntniss des Diamantes. (Aus etc.) Lex. -8. (9 S.) Ebd. 2 gr.

———, über eine merkw. Veränderung der Oberfläche einer Glasplatte durch eine plötzl. und heftige Erschütterung. (Aus etc.) Lex. -8. (27 S. m. e. Tab. in Fol.) Wien, Gerold. $^1/_6$ Thlr.

Schulze, Frz., tägliche Beobacht über den Kohlensäuregehalt der Atmosphäre zu Rostock vom 18. October 1868 bis 31. Juli 1871. Fol. (X, 34 S.) Rostock, Leopold in Comm. $^2/_3$ Thlr.

Secchi, le P. Le Soleil. Exposé des principales découvertes modernes sur la structure de cet astre, son influence dans l'Univers ses relations avec les autres corps célestes. Un magnifique vol. in -8 sur papier vélin, avec 129 fig. dans le texte et 3 planches sur acier, dont 2 en couleur. Paris, Gauthier-Villars. 12 fr.

Seegen, Prof. Dr. **J.**, genügen die bis jetzt angewendeten Methoden, um kleine Mengen Zucker mit Bestimmtheit im Harne nachzuweisen? [Aus „Sitzungsb. d. k. Akad. d. Wiss."] Lex. -8. (48 S.) Wien (Gerold's Sohn.) 6 gr.

Seidlitz, Priv.-Doc. Dr. **Geo.**, die Darwin'sche Theorie. 11 Vorl. üb. d. Entsteh. der Thiere und Pflanzen durch Naturzüchtg. gr. 8. (XXXVIII, 230 S. mit 1 Tab. in qu.-Fol.) Dorpat. (Leipzig, Köhler.) $1^1/_3$ Thlr.

(Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber sog. Sauerstoffwasser u. Ozonwasser. Böttger theilt die Resultate seiner Untersuchungen über das von der Mineralwasserfabrik v. Krebs, Krott u. Comp. in Berlin unter dem Namen „*Ozonwasser*" in den Handel gebrachte Präparat mit. Dasselbe färbte sich auf Zusatz einer jodkaliumhaltigen Kleisterlösung tief blau. Ein in den Kork eingeklemmter schwach benetzter

blauer Lackmuspapierstreifen in die obere unterhalb des Korks befindliche Luft eingesenkt erschien in kurzer Zeit geröthet; eine gleiche Röthung des Papiers trat auch bei dessen directer Benetzung mit dem fraglichen Ozonwasser ein. Man hätte glauben sollen, dass im ersteren Falle bei wirklichem Vorhandensein von Ozon eine Bleichung, resp. Entfärbung des Lackmuspapiers sich gezeigt, aber dem war nicht so. Der Geruch einer frisch geöffneten Ozonwasserflasche verrieth unverkennbar das Vorhandensein von salpetriger Säure. Versetzt man überdies das Wasser mit einigen Tropfen chemisch reiner Kalilauge und dampft bis auf wenige Tropfen ab, so erhält man, bei Betrachtung des Rückstandes eines einzigen Tropfens auf einem Plangläschen mit dem Polarisations-Mikroskop, wohl ausgebildete Salpeterkrystalle. Da die genannte Firma ihre Ozonsauerstoffgasbereitung geheim hält, so lässt sich nicht mit Gewissheit angeben, aus welcher Quelle die salpetrige Säure, resp. Untersalpetersäure und schliesslich die Salpetersäure in ihrem sogenannten Ozonwasser stammt. Ozon wäre sicherlich schon im Gewitterregen entdeckt und beobachtet worden, wenn Wasser überhaupt ein Absorptionsmittel von Ozon abgäbe, aber unseres Wissens hat man bis jetzt nur salpetrigsaures und salpetersaures Ammoniak und hin und wieder auch Spuren von Wasserstoffsuperoxyd darin nachweisen können, niemals aber Ozon. Dass das Berliner Ozonwasser keine Spur Ozon, dagegen eine nachweisbare Menge einer Stickstoffverbindung des Sauerstoffs, resp. Untersalpetersäure enthält, lässt sich ausser auf oben angedeutetem Wege auch noch recht schlagend durch Anwendung des von Dr. Braun angegebenen Reagens mittels concentrirter Schwefelsäure und schwefelsaurem Anilin constatiren. Die Ozonwassergeschichte, d. h. die Darstellung und die medicinische Wirkung von Ozonwasser, beruht entweder auf Schwindel oder einer (wohlverzeihlichen) Selbsttäuschung. (Frankf. Ztg. 1871. 353.)

Technische Notizen.

Rothes Bier. Eine norddeutsche Brauerei hat einen rothen Gerstenwein producirt, der an Qualität alle Erwartungen, die jemals ein hopfenfreies Bier zu befriedigen vermochte, übertrifft. Dieser Gerstenwein hat mit dem Biere nur noch den Namen und das Malz gemein und ist im Uebrigen in dem Sinne, in welchem wir die Sache auffassen, eigentlich nicht mehr Bier zu nennen. Giesst man das „rothe Bier" in ein Weinglas, so fliesst es aus wie 1811er Burgunder, dick und ölig; an den Glaswandungen fehlen die „Kirchenfenster" nicht, ein Zeichen des alten Weines, welches die Weinhändler vielfach durch Glycerinzusatz hervor zu zaubern wissen. Der Geruch, die Blume, schwankt zwischen Rheinwein und Burgunder. Der Geschmack gleicht dem eines kräftigen Portweines, nur noch gewürzreicher und anmuthiger. Alkoholgehalt 7,2 p. c., Extractgehalt 42 p. c.; also zur Bereitung verwendet man nur ungefähr 17procent. Würze. Aus dem nicht ganz durchsichtigen (an die Redaction des „Bierbrauer" gerichteten) Geleitbriefe dieses eigenthümlichen Productes lässt sich ungefähr folgende allgemeine Verfahrungsweise der Bereitung ableiten. Zur Bereitung der Würze (Maische) dient Luftmalz. Die Anwendung des Darrmalzes ist völlig ausser Betracht gestellt. Dasselbe wird lang gewachsen angewendet, zwischen Quetschwalzen zerdrückt, mit kaltem Wasser eingeteigt und mit kochendem Wasser nach und nach auf 50° R. gebracht. 4 Std. gemaischt. Die Würze gelangt auf den Braukessel mit 12 p. c. Sacharometer nach Balling und wird unter vorsichtigem Tanninzusatze umgekocht, nachdem man vorher statt des Hopfens so viel getrocknete Malven zugesetzt hat, dass das Bier in der Braupfanne die Farbe des Rothweines annimmt. Die Malven wirken färbend und klärend auf das Bier, so dass der Tanninzusatz nur noch ein sehr geringer zu sein braucht. Das Bier bricht ausgezeichnet und giebt nach einstündigem Kochen einen prachtvollen Spiegel. Auf dem Kühlschiffe setzt es klar ab und wird sehr bald durchsichtig. Das auf 12° R. gekühlte Bier gelangt auf den Gährbottich und wird hier mit Stellhefe zusammen gebracht. Die Stellhefe ist aus Luftmalz-Maische und Kunsthefe mit einem ganz geringen Zusatze von Weinsäure 24 Stunden vor dem Beginne des Maischens angestellt. Die Gährung ist eine lebhafte Obergährung, welche nach 36 Std. so weit herabgestimmt wird, dass das Jungbier auf Lagerfässern im Lagerkeller bei 5 bis 6° R. verzapft werden kann. Zu dem auf die Lagerfässer gefüllten Biere wird per Eimer eine Auflösung von 500 Grm. bestem Glycerin in 1000 Grm. (1 Liter) rothem Weine und $^1/_{10}$ Liter reinem Cognac, mit einigen Tropfen Orangeblütheuöl versetzt, zugefüllt. das Bier in dem gut verspundeten Fasse, welches alle 2 Tage nur kurze Zeit zu öffnen ist, bis zur völligen Klärung abgelagert und dann auf Flaschen gefüllt, die, nachdem sie gut verkorkt und verdrahtet worden, nach Velten's bekannter Methode in langsam angewärmtem Wasser auf 40° R. erwärmt werden. Durch diese letzte Operation wird das rothe Bier seiner Gährung verlustig und dauernd haltbar gemacht und ist nun in alle Himmelsstriche versandtfähig. (Pol. C.-Bl. 25. 1578.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 8. Chemisches Central-Blatt. 21. Februar 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

H. Rheineck stellt Betrachtungen an über die *Erzeugung der galvanischen Elektricität in der elektrischen Kette und das Verhalten derselben zum chemischen Processe*, bei welchen er sich wesentlich auf den Boden der sog. chemischen Theorie stellt und in dem chemischen Processe die einzige Ursache der Entstehung des galvanischen Stromes erblickt. Er erinnert dabei an seinen Aufsatz über die Gährungserscheinungen (C.-Bl. 1871. 801) und nimmt Bezug auf die dort ausgesprochenen Ansichten. (Polyt. Journ. **203.** 41.)

3. Anorganische Chemie.

Widemann empfiehlt zur Bereitung von *chlorsaurem* Baryt folgendes Verfahren: Man erhitzt im Wasserbade eine halbe Stunde lang eine Mischung von 1 Aeq. krystallisirter schwefelsaurer Thonerde, 1 Aeq. Schwefelsäure und 2 Aeq. chlorsauren Kalis nebst so viel Wasser, dass die Masse einen dünnen Teig darstellt. Beim Erkalten krystallisirt Kalialaun aus, Chlorsäure bleibt gelöst. Man fügt das drei- bis vierfache Volum Wasser hinzu, filtrirt und neutralisirt das Filtrat mit Barytwasser. Es scheidet sich schwefelsaurer Baryt und auch noch etwas Alaun ab. Abermals wird filtrirt, der Alkohol grösstentheils entfernt und der Rückstand nach nochmaligem Filtriren zur Krystallisation gebracht. (Arch. Ph. **199.** 66.)

4. Organische Chemie.

a. Reihe der fetten Körper.

Abeljanz hat weitere Mittheilungen über die *Umwandlungsproducte des Dichloräthers* gemacht (C.-Bl. 1871. 82.) Durch Behandlung mit conc. Kalilauge erhält man zwei verschiedene Körper, $C_4H_9ClO_2$ und $C_8H_{16}Cl_2O_3$. Letzterer ist offenbar identisch mit dem von O. JACOBSEN (C.-Bl. 1871. 258) beschriebenen Condensationsproducte zweier Mol. des Oxychloräthers oder Monochloraldehydalkoholats, während dem ersteren die Formel des *Oxychloräthers* zukommt (Ber. Ch. Ges. **4.** 624.) Auf den Oxychloräther, $CH_2.OH—CHCl.O.C_2H_5$, liess Vf. conc. Schwefelsäure einwirken, in der Erwartung, dass derselbe sich damit in Aethylschwefelsäure, Chlorwasserstoff und Oxylaldehyd umwandeln würde. Eine Einwirkung fand in der That Statt. Nach Ausschütteln der Reactionsmasse mit Aether, Neutralisiren der ätherischen Lösung mit Soda, Filtriren und Verdampfen des Aethers hinterblieb eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, die in hohem Grade den Aldehydgeruch zeigte. Ein Theil derselben längere Zeit unter dem Exsiccator bei öfterem Luftzutritte stehen gelassen, lieferte einen sauren Syrup, aber keine Spur von Krystallen. Der grösste Theil wurde mit Silberoxyd behandelt, wobei ein glänzender Silberspiegel entstand; bei näherer Untersuchung des metallischen Silbers zeigte sich aber auch eine relativ kleine Quantität Chlor-

silber. — Das oben erwähnte Condensationsproduct, $C_8H_{16}Cl_3O_3$, liefert bei der Behandlung mit conc. Schwefelsäure so gut wie gar keine Salzsäure, dagegen Chloraldehyd, Wasser u. Aethylschwefelsäure. Wird in eine ätherische Lösung von Chloraldehyd Ammoniakgas eingeleitet, so erhält man eine Verbindung, die beim Verdunsten des Aethers sich in langen, grossen, rechtwinkeligen Säulen von Perlmutterglanz ausscheidet. Die Krystalle sind sehr leicht löslich in Aether, schmelzen bei 136°; zwei Chlorbestimmungen ergaben im Mittel 61 p. c. Cl, so dass vermuthlich eine Verbindung von der Formel $CH_2.Cl—CHCl.NH_2$ oder Polymeres davon vorliegt. (Ber. Chem. Ges. **4.** 985.)

A. Geuther hat **L. Schiele** veranlasst, über das wenig bekannte *Nitrosodiäthylin* einige Versuche anzustellen. Gegen starke Basen ist es sehr beständig, erst bei 100° tritt durch Einwirkung alkalischer Lösungen langsame Zersetzung ein und zwar bei Anwendung von alkoholischer früher als von weingeistiger Lösung. Dabei entsteht sowohl Aethylamin als auch Ammoniak; das zurückbleibende Kalihydrat enthält nur Spuren von Salpetersäure, entwickelt aber auf Zusatz von Schwefelsäure eine beträchtliche Menge von Kohlensäure. Darnach ist es sicher, dass die Nitrosylgruppe zerstört und ihr Sauerstoff zur Oxydation von C_2H_5 verwandt wird unter Entwickelung ihres Stickstoffgehaltes als Stickgas. Vielleicht findet die Zersetzung nach folgender Gleichung Statt:

$$4[(C_2H_5)_2.NO\,N] + 8KOH = 4(C_2H_5.H_2N) + 2NH_3 + 2C_2H_4 + 2N + 4CO_3K_2 + 3OH_2.$$

Ein Weg zur *Rückverwandlung des Diäthylamins in Aethylamin oder Ammoniak* ist bis jetzt nicht bekannt gewesen, mit Hülfe des Nitrosodiäthylins ist derselbe aber, wie hier gezeigt ist, gefunden. Von Reductionsmitteln sind Schwefelwasserstoff, Ammoniumhydrosulphid, Ferrosulphat und saures Natriumsulphit bei gewöhnlicher Temperatur, oder bei 100°, ja selbst bis auf 150° ohne Einwirkung auf das Nitrosodiäthylin. Natriumamalgam aber wirkt bei Gegenwart von Wasser sehr energisch. Es entsteht unter Entwickelung von Stickoxydulgas *Diäthylamin* nach der Gleichung: $2[(C_2H_5)_2.NO.N] + 4H = (C_2H_5)_2HN + N_2O + OH_2$. Concentrirte Salzsäure verwandelt das Nitrosodiäthylin bekanntlich wieder in Diäthylammoniumchlorid unter Aufnahme von Wasser und unter Bildung von salpetriger Säure. Bei Ausschluss von Wasser bildet sich *Diäthylammoniumchlorid*, wahrscheinlich nach: $(C_2H_5)_2.NO.N + 2HCl = (C_2H_5)_2H_2NCl + NOCl$. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **4.** 435.)

Ljubawin theilt mit, dass er durch Erhitzen von *Valerianaldehyd* mit alkoholischem Ammoniak auf 150° zwei flüchtige Alkaloide erhalten habe: das *Valeridin*, $C_{10}H_{14}N$, dessen HCl-Salz in Blättchen krystallisirt, und das *Valeritrin*, $C_{15}H_{27}N$, welches ein charakteristisches Pikrinsäuresalz liefert. Die Bildung dieser Basen wird durch folgende Gleichungen verdeutlicht: $2C_5H_{10}O + NH_3—2H_2O = C_{10}H_{19}N$ und $3C_5H_{10}O + NH_3 - 3H_2O = C_{15}H_{27}N$. (Ber. Chem. Ges. **4.** 976.)

b. Reihe der aromatischen Körper etc.

Merz und **Coray** haben gefunden, dass bei Einwirkung von Aetzalkalien auf *Nitrobenzol* eine massenhafte Entwickelung brennbarer Dämpfe stattfindet; weniger heftig ist die Reaction, wenn man mit Anilin verdünnt. Beim Kochen einer solchen Mischung tritt merklich Ammoniak auf und beim Eingiessen der Masse in überschüssige verdünnte Salzsäure entsteht ein rothbrauner schmieriger Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt und, gehörig gereinigt, Azobenzol liefert. Unter den Zersetzungsproducten des Nitrobenzols fand sich auch Anilin. Hiernach zersetzt sich reines Nitrobenzol mit Kaliumhydrat analog, wie wenn Weingeist zugegen wäre; wie sonst der Alkohol, so dient hier ein Theil des Nitrobenzols dem anderen als Reductionsmittel und es werden dieselben Hauptproducte erhalten. Auch andere Nitrokörper (*Nitrotoluol, Nitronaphtalin* u. s. w.) verhalten sich ähnlich: Jenes giebt Toluidin und Anilin, aber kein Azobenzol. (Ber. Chem. Ges. **4.** 982.)

Merz u. **Weith** haben *Pentachlorphenol* durch Erhitzen von Phenol und Chlorantimon und Einleiten von Chlorgas dargestellt. Es hat im Allgemeinen die schon von Laurent angegebenen Eigenschaften; löst sich kaum in kaltem, wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, nur mässig in Ligroin; glänzende weisse Nadeln; Schmelzp. 185°; sublimirt in langen Nadeln; zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen; geht mit Wasserdampf von 150—180° in reichlicher Menge über. Das Kalium- und Natriumsalz, $C_6Cl_5.OK$ und $C_6Cl_5.ONa$, krystallisiren in langen, wasserfreien Nadeln. (Ber. Chem. Ges. **4.** 981.)

F. Beilstein und **A. Kuhlberg**, Ueber *Zimmtsäure*. Reinigen der Zimmtsäure. Die wie gewöhnlich aus Storax gewonnene Zimmtsäure enthält bekanntlich stets mehr oder weniger Harz beigemengt, auch ist mancher Storax benzoësäurehaltig. Von beiden Körpern befreit man die rohe Zimmtsäure, indem man letztere mit Wasser übergiesst, Stücke von kohlensaurem Ammoniak hinzufügt und in der Kälte unter heftigem Umrühren stehen lässt. Dadurch bleibt die Hauptmasse des Harzes ungelöst. Die darin noch vorhandene Zimmts. gewinnt man durch Auskochen mit Soda, nur ist die so erhaltene Säure stärker gefärbt. Die ammoniakalische Lösung fällt man mit Salzsäure und trocknet den Niederschlag. Man

kann ihn nun noch einmal mit kohlensaurem Ammoniak behandeln, einfacher ist es aber, ihn ohne Weiteres zu destilliren. Die Retorte versieht man mit einem Vorstosse und kühlt dann die Vorlage nicht weiter ab. Zunächst destillirt die Benzoësäure (Siedepunkt 246°) über, steigt das Thermometer bis auf 280—290°, so wechselt man die Vorlage und erhält nun reine Zimmtsäure (Siedepunkt 290°). Da sehr bald ein starkes Schäumen eintritt, so erhitzt man wesentlich die Wände der Retorte. Die Destillation wird rasch geführt und die letzten stark gefärbten, zum Theil flüssigen Antheile getrennt aufgefangen. Aus denselben gewinnt man die gelöste Zimmtsäure durch Schütteln mit Ammoniak und Fällen mit Salzsäure. Die Hauptmenge der Zimmtsäure ist nur durch ein wenig anhängendes Oel verunreinigt, zu dessen Entfernung es genügt, die Säure zwischen Fliesspapier auszupressen. Oder man löst sie in NH_3 und fällt mit HCl oder man krystallisirt aus Weingeist um. *Nitrohydrozimmtsäure.* Nach Glaser und Buchanan wird die Nitrohydrozimmtsäure beim Erhitzen weich, schmilzt vollständig bei 153° und ihre Salze sind schwer krystallisirbar (Ztschr. für Chem. 5. 194.) Eine ungenügend gereinigte Säure verhält sich in der That so. Krystallisirt man aber das Reactionsproduct der rauchenden Salpetersäure auf Hydrozimmtsäure genügend oft aus Wasser um, so überzeugt man sich bald, dass dasselbe aus *zwei isomeren Säuren* besteht und ein solches Gemenge haben Glaser und Buchanan für ihre reine Säure gehalten. Die in Wasser weniger lösliche Säure wird am leichtesten rein erhalten. Es ist dies die *Para-Nitrohydrozimmtsäure*, $C_9H_9(NO_2)pO_2$. Sie krystallisirt aus Wasser in kleinen farblosen, stark glänzenden, flachen Nadeln. Schmelzpunkt 163—164°. Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem sehr wenig. Sie löst sich ziemlich leicht in kaltem Alkohol und noch leichter in kochendem und krystallisirt daraus in sehr feinen Nadeln. Während das *Barytsalz* der rohen Säure eine halbflüssige Masse bildete, krystallisirt das Salz der reinen Säure in mikroskopischen kleinen Nadeln. Dasselbe ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Formel $[C_9H_8(NO_2)O_2]_2Ba + 2H_2O$. Das *Kalksalz*, $[C_9H_8(NO_2)O_2]Ca + 2H_2O$, bildet mikroskopische Krystallnadeln. Löst sich in kaltem Wasser ziemlich schwer, leichter in siedendem. Der *Aether*, $C_9H_8(NO_2)(C_2H_5)O_2$, krystallisirt aus Alkohol in sehr kleinen farblosen, langen, flachen Krystallen. Schmelzpunkt 33—34°. In Alkohol leicht löslich, namentlich in kochendem. Ein Gemisch von doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure wirkt heftig auf β-Nitro-Hydrozimmtsäure ein und liefert Para-Nitrobenzoësäure. *Nitrozimmtsäure.* Da die Hydrozimmtsäure beim Nitriren zwei Derivate liefert, so war ein gleiches für die Zimmtsäure zu erwarten. Der Versuch hat dies vollkommen bestätigt. Auch hier haben die Vff. zunächst nur die schwerer lösliche Modification genauer untersucht. Nach älteren Vorschriften soll zur Nitrirung der Zimmtsäure eine *farblose*, sehr concentrirte Salpetersäure angewendet werden, um die Bildung von Oxydationsproducten, wie Benzoësäure, Nitrobenzoësäure etc. zu vermeiden. Diese Vorsicht ist unnöthig. Man wendet eine rauchende Salpetersäure von 48—49° B. an und sorgt nur für gute Kühlung. Bei der ausserordentlich geringen Löslichkeit der Para-Nitrozimmtsäure in Alkohol wurde diese Modification bereits früher rein dargestellt. Der in Alkohol lösliche Antheil, welchen frühere Beobachter für Oxydationsproducte der Zimmtsäure angesehen haben, besteht fast nur aus der *zweiten isomeren Modification der Nitrozimmtsäure. Para-Nitrozimmtsäure* krystallisirt aus Alkohol in kleinen feinen Krystallnadeln. Schmilzt bei 265° (nach früheren Forschern gegen 270°). Sie ist in kochendem Aether schwer löslich, in siedendem Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther unlöslich. Das *Bariumsalz*, $[C_9H_6(NO_2)O_2]_2Ba + 3H_2O$, hat die von E. Kopp (Jahresber. 1861. 420) angegebene Zusammensetzung. Es krystallisirt aus Wasser in mikroskopischen gelblichen Nadeln. In kaltem Wasser schwer löslich. Das Krystallwasser entweicht fast ganz über Schwefelsäure. Die letzte Menge ($^1/_2$ H_2O) erst bei 150°. Der *Aethyl-Aether*, $C_9H_6(NO_2)(C_2H_5)O_2$, krystallisirt aus Alkohol in feinen, sehr dünnen, schwach gelblichen Nadeln. Schmelzpunkt 138,5° (136° Mitscherlich, Ann. Chem. Pharm. **40**. 303.) Er ist in siedendem Aether sehr schwer löslich, in kaltem fast unlöslich. Durch ein Gemenge von $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 wird die β-Nitrozimmtsäure in Para-Nitrobenzoësäure übergeführt. *β-Nitrophenyl-Chlormilchsäure*, $C_9H_8(NO_2)ClO_3$. Diese wurde aus β-Nitrozimmtsäure, nach dem Verfahren von Glaser, dargestellt, durch Behandeln derselben mit unterchloriger Säure:

$$C_9H_7(NO_2)O_2 + Na_2CO_3 + Cl_2 = C_9H_7(NO_2)ClNaO_3 + NaCl + CO_2.$$

23 Grm. der β-Nitrozimmtsäure wurden mit 25 Grm. krystallisirter Soda in 660 Grm. H_2O gelöst und in die auf +2° abgekühlte Lösung Chlor eingeleitet, bis Lackmuspapier deutlich gebleicht wurde. Nach 24 St. wurden 50 Grm. HCl zugesetzt, filtrirt und eingedampft. Die abgeschiedenen Krystalle aus Wasser umkrystallisirt schmolzen bei 166°. Die Säure krystallisirt gut aus Wasser. Sie ist darin schwerer löslich und beständiger als die Chlorphensäure. Ueber die in obigem berührten isomeren Körper werden die Vff. in einer folgenden Abhandlung berichten. (Ztschr. Chem. [N. F.] 7. 487.)

Wislicenus berichtet über Versuche von **Rud. Brunner** zur Feststellung der *Natur der Benzoldisulphosäure*. Bei der trocknen Destillation des Kaliumsalzes der Säure (durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Benzolmonosulphosäure erhalten) mit Cyan-

kalium, erhielt man neben Ammoncarbonat Benzol und Benzonitril, auch 1.4-*Dicyanbenzol*, welches beim Kochen mit Alkali neben viel Ammoniak *Terephtalsäure* liefert. Die auf gewöhnlichem Wege dargestellte Benzoldisulphosäure ist somit, wenigstens grösstentheils, die 1.4-Verbindung. Um eine vielleicht isomere Benzoldisulphosäure zu erhalten, wurde der Versuch gemacht, Thiophenol mit Schwefelsäure in eine Thiophenolsulphosäure zu verwandeln, welche später durch Oxydation in eine Benzoldisulphosäure hätte übergeführt werden können. Dies gelang nicht; man erhielt vielmehr einen Körper von der Formel $Θ_6H_6SΘ_2$, dessen Natur Brunner genauer erforschen wird. (Ber. Chem. Ges. 4. 984.)

E. Kopp hat bei der Untersuchung der phenolsulphosauren Salze eine *neue Bildungsweise der Sulphanilsäure* aufgefunden. Es wurde sowohl meta- als paraphenolsulphosaures Anilin dargestellt; beide krystallisiren in kleinen farblosen Blättchen, die leicht löslich sind in heissem, ziemlich löslich in kaltem Wasser. *Paraphenolsulphosaures Anilin* schmilzt gegen 170° zu einer leicht röthlich gefärbten, beinahe farblosen Flüssigkeit; bei 180—190° beginnt es sich zu zersetzen. Die Zersetzung ist sehr glatt: es destillirt fast reines Phenol; in der Retorte bleibt Sulphanilsäure: $(Θ_6H_6Θ.SΘ_3)Θ_6H_7N = Θ_6H_7N.SΘ_3 + Θ_6H_6Θ$. Bei raschem starkem Erhitzen sublimirt ein wenig schwefligsaures Anilin. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser ist die Sulphanilsäure schon farblos und rein; sie wurde als solche charakterisirt durch Analyse, Eigenschaften und Umwandlung derselben in Tribromanilin bei der Einwirkung von Brom. — *Metaphenolsulphosaures Anilin* giebt beim Erhitzen dieselben Producte: Sulphanilsäure und Phenol, letzteres häufig so rein, dass es in kurzer Zeit in langen Nadeln krystallisirt. Die Sulphanilsäuren aus meta- oder paraphenolsulphosaurem Anilin zeigen absolut keine Differenzen, weder in Krystallform noch Löslichkeit, so dass sie als identisch angenommen werden müssen. (Ber. Chem. Ges. 4. 978.)

Girard und **de Laire** haben ebenfalls Mittheilungen gemacht über die Producte, die beim Erhitzen von *phenolsulphosaurem Anilin* sich bilden. Sie geben aber nur an: Phenol, Phenylsulphhydrat (?), Anilinsulphat und Anilinsulphit, ohne die Sulphanilsäure zu erwähnen, indem sie dies wohl charakterisirte und leicht zu erhaltende Zwischenproduct übersehen haben. (Ber. Chem. Ges. 4. 978.)

O. Müller hat, von **E. Kopp** veranlasst, die Zersetzungsproducte der *Sulphanilsäure* untersucht; er fand, dass beim Erhitzen derselben viel Kohle und Ströme von $SΘ_2$, Anilinsulphat und Anilinsulphit gebildet werden. Er ist mit dem weiteren Studium der Sulphanils. beschäftigt. (Ber. Ch. Ges. 4. 978.)

O. Müller giebt eine *neue Synthese der Mandelsäure*. Die Darstellung der Mandels. aus Bittermandelöl, Blausäure und Salzsäure hat den Uebelstand, dass die Reagentien sich zu wenig mit einander mischen und darum nicht genügend auf einander einwirken. Müller stellte auf den Rath Wislicenus' das Nitril der Mandelsäure dar durch Einwirkung von Cyankalium auf die Verbindung des Bittermandelöles mit Natriumhydrosulphit. Das Gemisch der beiden festen Körper wird mit Alkohol mehrere Stunden auf dem Wasserbade gekocht; unter starker Braunfärbung des Alkohols und heftigem Stossen der Masse bildet sich ein weisser Salzniederschlag, bestehend vorwiegend aus $KNaSΘ_3$ neben wenig K.ΘN u. $K_2ΘΘ_3$. Die dunkelbraune alkoholische Lösung hinterliess nach der Destillation des Alkohols eine dickliche, braune, perubalsamartig riechende Flüssigkeit, die in Wasser, Alkohol und Aether niemals völlig löslich war. Da die Reindarstellung des Cyanürs zu viel Schwierigkeiten bot, wurde daraus durch Kochen mit Wasser und Salzsäure direct das Carboxylderivat dargestellt. Die saure Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft, wieder mit Wasser aufgenommen und mit überschüssigem Bariumcarbonat versetzt, das getrocknete Bariumsalz hernach so lange mit Alkoholäther ausgewaschen, bis es rein weiss erscheint u. dann mit Schwefelsäure zersetzt. Durch Ausschütteln mit Aether wurde eine Säure erhalten, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser reine Mandelsäure lieferte; die Identität wurde durch Verbrennung und die Untersuchung des Kalium- und des Kupfersalzes festgestellt. (Ber. Chem. Ges. 4. 980.)

E. Girard hat zur Untersuchung von *Derivaten des Pseudotoluidins* den Schwefelharnstoff desselben dargestellt, indem er Pseudotoluidin mit Schwefelkohlenstoff in weingeistiger Lösung behandelte. Das erwähnte *Sulphcarbo-Pseudotoluidin* wurde in Form weisser wolliger Nadeln erhalten, die äusserst leicht löslich sind in Alkohol und Aether, bei 165° (unc.) schmelzen und nach der Formel $ΘS(NH.Θ_7H_7)_2$ zusammengesetzt sind. (Ber. Chem. Ges. 4. 985.)

Rosenstiehl hat Untersuchungen über die *Bildung des Anilinrothes* angestellt, welche in Verbindung mit den früheren Untersuchungen des Vf's. (C.-Bl. 1868. 977; 1869. 518. 740. 747. 756) zu folgenden Resultaten geführt haben: *Pseudotoluidin*, für sich allein mit Arsensäure bei 170° erhitzt, wandelt sich theilweise in Pseudorosanilin um. Dieselbe Umwandlung findet bei gewöhnlicher Temperatur Statt, wenn Pseudotoluidin für sich, oder wenn seine Salze der Einwirkung der Luft ausgesetzt werden. Dieses Verhalten bildet die empfindlichste Farbenreaction des Pseudotoluidins; sie wird durch die Gegenwart von Toluidin ebenso wenig, wie durch die von Anilin gehindert. Die Bildung von Pseudorosanilin auf den Zeugen kommt bei der Fabrication von Anilinschwarz häufig vor; sie bildet einen un-

angenehmen Uebelstand. Durch trockne Destillation des Indigos mit einem Alkali erhält man ein Gemenge von Anilin und Pseudoanilin. (Polyt. Journ. **203**. 52.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

H. Ludwig und **H. Müller** haben aus dem Samen des *Wachtelweizens* (Melampyrum arvense L.) ein *Chromo-Glykosid* abgeschieden. Die zerquetschten Samen wurden mit starkem Weingeiste ausgezogen, der Auszug zur Syrupsconsistenz eingedampft, zur Abscheidung fettiger Theile mit Wasser aufgenommen, die wässerige Lösung zu dünner Syrupsconsistenz verdunstet und mit etwa der 15fachen Menge eines Gemisches aus gleichen Theilen Alkohol und Aether behandelt und so eine bräunliche Lösung erhalten, die nach Verdampfung des Aethers und eines Theiles des Alkohols der Krystallisation über Schwefelsäure überlassen wurde. Nach einigen Tagen war die ganze Masse zu warzig gruppirten Krystallnadeln von rothbrauner Farbe erstarrt. Durch Auflösen in absolutem Alkohol u. Umkrystallisiren erhielt man sie rein weiss. Die mit dieser Substanz angestellten Reactionen ergeben, dass das Chromogen des Melampyrum arvense dem *Rhinanthin* ungemein ähnlich ist. (Arch. Pharm. **199**. 6.)

Emil Pfeiffer hat ein belgisches Geheimmittel, *Sel Boergrave* genannt, analysirt, welches kaffeelöffelweise in einem Glase Wasser zu nehmen empfohlen wird. Es bestand nur aus krystallisirter schwefelsaurer Magnesia. Ein anderes Präparat gleichen Namens enthielt noch einen Zusatz von 2—3 p. c. Citronensäure. (Arch. Pharm. **199**. 26.)

F. A. Flückiger fand in *Natal-Aloë* eine krystallinische Substanz, welche er durch Alkohol trennen und einer Untersuchung unterwerfen konnte. Im reinen Zustande bilden die Krystalle zarte Tafeln; sie gaben weder über conc. Schwefelsäure noch bei 100° Wasser ab. Hierdurch unterscheidet sich diese Substanz, welche Vf. *Nataloin* nennt, von dem *Aloin* Smith's, welches Stenhouse untersucht hat, da dieses über Schwefelsäure 2,69 p. c. abgiebt. Auch bei 140° verliert das Nataloin noch nichts an Gewicht und beginnt erst bei 160° sich zu zersetzen, wobei es grau wird. Bei noch höherer Temperatur schmilzt es, nachdem es vorher dunkel braunroth geworden ist, ist aber noch theilweise krystallisirbar. Das Nataloin ist in conc. Schwefelsäure löslich; die orangefarbene Lösung giebt bei Zusatz einer kleinen Menge Wasser einen Niederschlag, aber die dunkle Farbe desselben zeigt, dass hier eine Veränderung des Nataloins eingetreten ist. Wenn der Dampf von rauchender Salpetersäure vorsichtig über eine solche schwefelsaure Nataloinlösung getrieben wird, so nimmt letztere eine schön grüne Farbe an, welche schnell durch Roth in Blau übergeht. Diese sehr intensive und unterscheidende Reaction, welche zuerst von Histed ausgeführt wurde, kann auch so ausgeführt werden, dass man einen Salpeterkrystall in der Schwefelsäurelösung des Nataloins herumrollen lässt. Ein Körnchen chlorsaures Kali bewirkt eine schön grüne Zone, die alsbald wieder verschwindet. Wismuthsalpeter giebt beinahe dieselbe Reaction. Zweifach chroms. Kali wirkt in gleicher Weise wie auf Strychnin, nur ist die Farbe weniger rein. *Natalaloë*, so reich an Nataloin, giebt ebenfalls diese Reactionen, wodurch sie schon von der *Cap-, Zansibar- und Barbadoes-Aloë* unterschieden werden kann. Erhitzt man Nataloin mit Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. auf 60—70°, so erhält man eine rothe Lösung, die nach und nach gelb wird, sowie das Nataloin verschwunden ist. Vf. konnte in dieser Lösung weder *Pikrinsäure* noch Chrysamminsäure finden, welche letztere nach Stenhouse entsteht, wenn Aloin mit NO_5 behandelt wird. Nataloin lieferte nur *Oxalsäure*. Die Elementarzusammensetzung des Nataloins ist $\Theta_{34}H_{38}\Theta_{15}$, eine Formel, welche mit der von Stenhouse für das wasserhaltige krystallisirte Aloin aufgestellten übereinstimmt, während er dem wasserfreien die Formel $\Theta_{34}H_{36}\Theta_{14}$ gab. — Vf. hat auch den krystallisirten Stoff aus der Zanzibar-Aloë abgeschieden, denselben aber von dem Nataloin verschieden gefunden. Ebenso scheint es von dem Aloin verschieden zu sein, welches Smith aus der Barbadoes-Aloë abschied. Es ergiebt sich aus diesen Untersuchungen mit Sicherheit, dass in den Aloësorten mehr als e i n krystallinisches, bitteres und farbiges Princip vorkommt. (Arch. Pharm. **199**. 11.)

C. Sommer, Untersuchung von *Roggenmehl auf fremde Beimengungen, besonders auf Gerstenmehl*. (Arch. Pharm. **199**. 1.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Höschel hat einen *natürlichen Glaubersalzfelsen* im Kaukasus entdeckt. Diese eigenthümliche Ablagerung befindet sich auf der rechten Seite der Jover, etwa 3—4 Werst vom steilen hohen Flussufer entfernt, nahe der Soldatenansiedelung Muchrevan, 20—25 Werst von Tiflis und 10 Werst von der deutschen Colonie Marienfeld. Der Ort des Lagers selbst bildet eine etwa $^1/_8$ Quadratwerst grosse und an 60 Fuss tiefe vegetationslose, muldenförmige, von wellenförmigen Hügeln umschlossene Vertiefung, an deren Westseite nur das sich andrängende meteorische Wasser einen Abfluss nehmen kann. Ein Bohrversuch ergab: Mergel 1 Fuss, grauen feuchten Thon 2,5 Fuss, dunkelgraue, bituminöse, salzige

Thonmasse 0,7 Fuss, reines Glaubersalz angebohrt bis auf 5 Fuss. Wahrscheinlich aber ist die Mächtigkeit dieses merkwürdigen Salzstockes noch viel grösser. Bohrversuche an drei anderen Stellen in 60—80 Faden Entfernung gaben dasselbe Resultat und berechnet N. die Grösse des ganzen Felsens auf mindestens 15,5 Mill. Kubikfuss. In der Umgegend von Tiflis giebt es mehrere noch grössere, jedoch mit Wasser angefüllte *Glaubersalzseeen*, von denen bis jetzt die Apotheker sich dasjenige Glaubersalz holen liessen, das am Rande des Wassers auskrystallisirt war. Seit einigen Jahren wurde die Ausbeute aber immer geringer. Um über die pharmaceutische und technische Verwendung des von ihm entdeckten Glaubersalzfelsens genauere Untersuchungen anzustellen, entblösste Nöschel mit 4 Fuss Bodenabhebung den Salzstock, der sich hart und fest wie Steinsalz erwies. Mit entsprechenden Mitteln wurden dann nach und nach mühsam zwei Wagenladungen voll Glaubersalz losgebrochen. Die Stöcke aus der Nähe des Ufers sind selbst in der Dicke von 3 Zoll rein und durchsichtig wie Glas, mehr nach der Mitte des Sees zu aber etwas trübe und von grauer Farbe durch kleine Erd- und Thontheilchen. Nach chemischer Untersuchung in Tiflis ist es frei von jeder anderen Salzbeimengung u. enthält nur 8—10 p. c. mechanisch beigemengter Verunreinigungen. (Arch. Pharm. **199**. 65.)

A. Nordenskiöld berichtet über einen grossen *Meteoreisenfund* in Nord-Grönland. Die Stücke haben eine Schwere von 500, 200 und 100 Ctr. Das Eisen ist sehr hart, krystallinisch und spröde. Bisweilen verwittert es sehr leicht und zerfällt in ein grobkörniges Pulver. Die näheren Gründe dieser ebenso eigenthümlichen als lästigen Eigenschaften lassen sich schwierig genügend erklären. Ein ganz besonderes Interesse erhält dieser merkwürdige Fund wegen der sonderbaren Art des Vorkommens. Es tritt nämlich metallisches Eisen auch im festen Basalt ganz in der Nähe des Fundortes der losen Blöcke in Aussonderungen desselben auf und andererseits findet sich öfters auf den losen Eisenstücken Bergart desselben Aussehens wie der anstehende Basalt noch anhaftend vor. Es liegt aber die Vorstellung sehr nahe, dass auch die losen Blöcke dem Basalt angehört hatten. Auch die Zusammensetzung widerspricht nicht der Annahme eines gemeinschaftlichen Ursprunges. Es wurden Proben von einem grösseren, einem kleineren und von dem Eisen des Basaltganges untersucht. Alle drei Proben zeigten sich nickelhaltig. Eine ungewöhnlich grosse, wenn auch wechselnde Menge von Kohlenstoff (10,16, 3,71, 2,30 p. c.) war ebenfalls gemeinschaftlich und ebenso zeigten alle drei einen bedeutenden Chlorgehalt (0,72, 1,16, 0,16.) Die Widmannstätten'schen Figuren traten sogar am deutlichsten im Eisen des Basaltes hervor. Freilich liesse sich unter solchen Umständen am einfachsten annehmen, dass hier endlich eine Fundgrube von nativmetallischem Eisen vorläge. Doch lässt es sich allerdings auch denken, dass sämmtliches Eisen von einem gewaltigen Meteoritfalle herrühre, der vor Jahrtausenden, ehe noch die vulkanischen Aschen sich zum jetzigen Basalte erhärtet hatten, eintraf. Die ausgeprägte Meteoritform, die Porosität u. der Gehalt an organischen Stoffen — Umstände, womit wenigstens die Annahme eines Herauswerfens in feurig flüssigem Zustande aus dem Inneren der Erde sich schwierig vereinigen liesse — der Nickelgehalt etc. wurden vom Vf. als Beweise für den meteorischen Ursprung des Eisens angeführt. Die genauere Untersuchung des Eisen führenden Basaltganges wird allein endgültig über die Frage entscheiden. Die beim Auflösen in $CuCl_2$ zurückbleibende organische Substanz (in einer Probe 4,79 p. c. des Ganzen) enthielt, nach Analyse von Nordström, die Asche 42,58 p. c. abgerechnet: $\text{C} = 63{,}64$, $\text{H} = 3{,}55$, O (Verlust) $= 32{,}81$. In chemischer Hinsicht bemerkenswerth ist auch ein humusartiger, in Alkohol mit schwarzbrauner Farbe leicht löslicher Körper, der beim Auflösen des Eisens in Säuren öfters erhalten wurde. Die Entstehung eines solchen, wenn kohlenstoffhaltiges Eisen in Säuren gelöst wird, wird, wie Vf. bemerkt, schon von Berzelius, und zwar als Quelle für die Darstellung organischer Stoffe, angeführt. (Ber. Chem. Ges. **4**. 987.)

Jul. Müller, Ueber Veränderungen des *Trinkwassers* mit Bezug auf darin entwickelte Organismen. (Arch. Pharm. **199**. 27.)

8. Technische Chemie.

Glas.

Emil Pfeiffer hat einen während des Schmelzens durchbohrten Glashafen untersucht und in der Wand desselben Kugeln metallischen Antimons gefunden. Als Ursache der Durchbohrung erklärt er den Zusatz einer Antimonverbindung zur Glasmasse, welche durch den Einfluss des kohlensauren Natrons und vielleicht auch organischer Stoffe reducirt worden ist. Da es in Folge seiner Schwere sich nicht an die Oberfläche erheben konnte, um dort den zu seiner Oxydation nöthigen Sauerstoff zu finden, hatte es diesen zuvörderst dem in den Tiegelwänden enthaltenen Eisenoxyd entzogen, dasselbe zu Eisenoxydul reducirend. Durch die hierbei erzeugte Wärme schmolz die Tiegelmasse selbst mit der Glasmasse unter Bildung jenes schwarzen Glases zusammen. Das Metall durchbohrte nun da, wo die Kugel noch gross genug war, die übrigbleibende Wandstärke und verbreitete sich,

aussen angekommen, als weisses, Antimonsäure und Antimonoxyd haltendes Email. (Arch. Pharm. 199. 25.)

H. E. Benrath, Zur Chemie der *Entglasung*. Vf. hat verschiedene Glassorten in den entglasten Zustand versetzt und untersucht. Die ausgeschiedenen Krystalle hatten eine verschiedene Zusammensetzung. Bald hatten sie eine feldspathähnliche Zusammensetzung, bald waren sie fast reine Kieselsäure. Dem ganzen Verhalten des Glases beim Schmelzen und Entglasen zufolge drängt sich dem Vf. die Ueberzeugung auf, dass man nicht drei- oder vierfach saure Verbindungen, sondern Lösungen von Kieselsäure in Glas (etwa $RO, 2SiO_2$) vor sich hat, wo dann, in Analogie mit dem Verhältnisse bei allen Lösungen, verschiedenen Temperaturen auch verschiedene Maximalgehalte an gelöster Substanz entsprechen. Im scheinbar homogenen Glase hat man dann eine rasch erstarrte übersättigte Lösung, oder eine übereilte, daher unvollständige, unterdrückte Ausscheidung. Treten geeignete Umstände ein, so ein Wiedererweichen, Bewegung innerhalb der Masse etc., so vervollständigt sich die Ausscheidung und wachsen die Krystalle. Was für die Kieselsäure gilt, gilt natürlich auch für andere in Glas lösliche Verbindungen, seien sie binäre oder complicirte, so auch für den Feldspath. Von diesem Gesichtspunkte aus erscheinen dann die gewöhnliche Entglasung, das in grösseren oder geringeren Mengen und Krystallen eintretende Ausscheiden von krystallisirtem Chromoxyd, in Pelouze's Chromavanturin (C.-Bl. 1865. 1136), sowie auch das bei langsamem Erkalten oder beim Wiedererwärmen stattfindende Trübwerden des phosphorsauren Kalk oder Zinnoxyd enthaltenden Milch- und Alabasterglases als ganz analoge Vorgänge. (Aus des Vf's. „Beiträge zur Chemie des Glases", Dorpater Doctordissertation 1871; Pol. Journ. **203**. 19.)

Bernh. Friehling, Ueber *Siemens' Patent-Schmelzwanne* mit continuirlichem Betriebe auf der Glashütte des Grafen Danneskiold bei Copenhagen. In den letzteren Jahren, wo die Glasfabrication in so mancher Richtung einen rationelleren Weg eingeschlagen hat, hat man auch dem ganzen Apparate des Glasschmelzens eine grössere Aufmerksamkeit zugewendet. Da die Erfahrung gelehrt hatte, dass niedere Häfen mit grosser Oberfläche den hohen und engen vorzuziehen sind, so hat man versucht, den ganzen beschwerlichen Hafenapparat durch einen einzigen Hafen (eine Wanne) als Schmelzofen zu ersetzen. Doch haben solche Versuche nicht zu dauernd guten Resultaten geführt. Der von Fr. Siemens construirte neue Wannenofen dagegen, für welchen die oben genannte Fabrik das Patent für Dänemark erworben hat, entspricht nach des Vf's. Versuchen allen Erwartungen. Das Eigenthümliche dieses Wannenofens besteht darin, dass der Erfinder die einzelnen Stufen des Schmelzprocesses gesondert hat, damit jede derselben in einem besonderen Raume ausgeführt werden kann. In dem grossen Schmelzraume wird das Gemenge eingelegt und das Einschmelzen bewerkstelligt. In Folge seines spec. Gewichtes sinkt das geschmolzene Glas zu Boden und fliesst durch die dort angebrachten Canäle in den nächsten Raum, wo es in einem dünnen Strome über eine Brücke geleitet wird, wobei gewissermaassen jedes einzelne Theilchen der geschmolzenen Glasmasse der unmittelbaren Einwirkung der Gasflamme ausgesetzt ist. Nachdem die Glasmasse hier den grössten Hitzegrad überstanden hat, sinkt sie in den für die Läuterung bestimmten Raum und endlich von diesem in den Arbeitsraum, um dem Glasmacher zur weiteren Behandlung zu dienen. Die Glasmasse ist demnach, bis sie den Arbeitsraum erreicht, in einer ununterbrochenen schlangenförmigen Bewegung; jede einzelne Abtheilung des Glaserzeugungsprocesses (Schmelzen, Läutern und Ausarbeiten) wird ununterbrochen und zu gleicher Zeit ausgeführt, eine jede in dem dazu bestimmten Raume, und zwar so, dass zur selben Zeit, wo man das Gemenge in das eine Ende des Ofens legt, die fertige Masse am anderen Ende ausgearbeitet wird. Man hat also einen Ofen mit vollständig continuirlichem Betriebe, bei welchem eine Besetzung von Arbeitern die andere ablöst und keine andere Unterbrechung vorkommt als die, welche den Arbeitern zum Ausruhen nothwendig ist. Durch Siemens' Erfindung treten die Glashütten in die Reihe der geregelten Fabriken ein. Die Uebelstände, welche früher der Glasfabrication dadurch anhafteten, dass die Arbeit zu verschiedenen Zeiten, bald am Tage, bald in der Nacht ausgeführt werden musste und dass die Arbeiter in unmittelbarer Nähe der Hütte wohnen mussten, um zur Arbeit geweckt zu werden, wenn die Glasmasse gar war, sind hierdurch entfernt. Die Arbeiter treffen zur bestimmten Zeit in der Hütte ein und verlassen dieselbe zur bestimmten Zeit, ganz wie in jeder anderen Fabrik. (Pol. Journ. **203**. 14.)

Metallurgie.

Franz Markus, Die *Extractionshütte der Mátraer Bergwerks-Union*. Erzvorkommen (die Fahlerze, Bleierze und Kiese etc. enthalten im Allgemeinen Gold, Silber, Kupfer und Blei mit Antimon, Arsen, Schwefel, Zink, Eisen etc. und brechen meist in Quarz ein; bemerkenswerth ist das Vorkommen von gediegen Kupfer in einzelnen grossen Stücken; für den Mineralogen interessant ist das Vorkommen des seltenen *Enargites*); Metallgewinnung (Kupferextraction aus den Erzen: Vorröstung in Kilns, Quetschen, chlorirende Röstung im Fortschaufelungsofen, Auslaugung und Fällung). (B.- und Hüttenm.-Ztg. **31**. 49.)

Zuckerfabrication, Producte der Gährung.

Borodulin hat die Kalkniederschläge untersucht, die sich beim Filtriren gewisser *Runkelrübensyrupe* (namentlich aus unreifen Rüben) absetzen, und gefunden, dass sie hauptsächlich aus oxalsaurem und citronsaurem Kalke bestanden. — Ferner hat er in der Lösung, welche man durch Bearbeitung von rohem *Kalksaccharat* mit Alkohol von 40 p. c. erhält, *Asparaginsäure* und *Betain* nachgewiesen. (Ber. Chem. Ges. 4. 977.)

C. Wernekinck, Ueber die Wirkung der *Knochenkohle bei der Zuckerfabrication.* Vf. führt die Wirkung der Knochenkohle zur Entfärbung und Entkalkung des Zuckersaftes auf die Fähigkeit derselben zurück, Gase in ihren Poren zu verdichten. Angenommen, dass während des Glühens der Knochenkohle alle Gase ausgetrieben wurden, was jedoch nicht ganz der Fall sein dürfte, so nimmt die Aufsaugung derselben doch sofort ihren Anfang, sobald eine Erkältung der Kohle eintritt, und es bedarf einer längeren Zeit auch nach vollständiger Erkaltung, bis das Aufsaugen von Gasen unmerklich wird. Während des Glühens der Knochenkohle enthält die dieselbe umgebende Luftschicht natürlich die gasförmigen Verbrennungsproducte des Kohlenstoffs, also Kohlensäure resp. Kohlenoxyd, und diese Gase sind es, welche zunächst in den Poren verdichtet werden. Bei weiterer Erkaltung wird dann atmosphärische Luft (Stickstoff und Sauerstoff) aufgesogen; es ist einleuchtend, dass dabei, analog bekannten Erscheinungen (z. B. bei dem Platinschwamm in der Wasserstoff-Zündmaschine), eine chemische Verbindung eingeleitet und das etwa vorhandene Kohlenoxydgas in Kohlensäure übergeführt wird. Eine weitere Menge atmosphärischer Luft wird in unverändeter Zusammensetzung in den Poren der Kohle verdichtet. Bei längerem Liegen geglühter Knochenkohle an der Luft findet in den Poren, gleichwie an den Flächen fester Körper überhaupt, ein Austausch der Gase statt, und beispielsweise ist die hygroskopische Eigenschaft des Spodiums bekannt, welche darin besteht, dass die Feuchtigkeit der Luft als condensirtes Wassergas in den Poren aufgenommen wird, und dass dadurch nicht condensirbare Gase (z. B. Stickstoff), vielleicht auch ein Theil Kohlensäure ausgetrieben werden. Eine frische, gut geglühte Knochenkohle, an und für sich ein äusserst poröser Körper und bestehend aus basisch-phosphorsaurem Kalk und Kohle, enthält also in den Poren eingeschlossen: Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff in verdichtetem Zustande, und ohne Zweifel müssen die Wirkungen und Eigenschaften der Knochenkohle dem Vorhandensein dieser Gase in diesem Zustande zugeschrieben werden. Eine an der Luft längere Zeit lagernde Knochenkohle verliert in vieler Beziehung an Wirksamkeit. Von den Erscheinungen, welche bei Anwendung der Knochenkohle auftreten, sind es vorzüglich die Abscheidung von Kalk aus den Zuckersäften und die Entfärbung der letzteren. Jene erfolgt ohne Weiteres durch die Kohlensäure, denn wo immer Kalklösungen oder leicht zersetzbare Kalkverbindungen (Kalksaccharate) mit Kohlensäure in Verbindung kommen, da muss eine Verbindung zu kohlensaurem Kalke und andererseits eine Zersetzung des Kalksaccharats stattfinden. Ohne Frage muss derselbe Vorgang bei der Filtration von kalkhaltigen Zuckersäften durch Knochenkohle eintreten, ja es kann derselbe nicht einmal verhindert werden, wo wir es jedenfalls mit sehr dichter, wahrscheinlich fester Kohlensäure in den Poren des Spodiums zu thun haben. Gegen den Einwand, es könne sich löslicher doppelt-kohlensaurer Kalk bilden, spricht in Betracht der Constitution des Körpers der Knochenkohle, die Gegenwart des basisch-kohlensauren Kalks. Was nun die Entfärbung von Zucker- und anderen Pflanzensäften betrifft, so ist dieselbe einfach als ein Bleichprocess zu betrachten, bei welchem die Pflanzenfarbstoffe durch den in den Poren der Knochenkohle verdichteten Sauerstoff oxydirt, zerstört resp. abgeschieden werden, und man darf annehmen, dass das Bleichen von Gespinnstfasern und das von Pflanzensäften ganz analog vor sich geht. Den Zuckersiedern ist es hinreichend bekannt, dass bei der Filtration des Saftes Oxydationsproducte des Zuckers gebildet werden, also Zucker zerstört wird. Das Vorkommen von Milchsäure (milchsauren Salzen) in den Zuckerfiltraten ist in vielen Fabriken eine tägliche Erscheinung, und man kann sogar, bei hoher Temperatur, allen Zucker in den Filtern in Ameisensäure verwandeln. Die Bildung beider Säuren aus Zucker kann aber ohne die Annahme des Hinzutretens von Sauerstoff zu den Elementen des Zuckers nicht leicht erklärt werden. Bei der Anwendung der Knochenkohle in der Zuckerfabrication wird dieselbe in den Filtern, bevor man Zuckersäfte auf dieselben fliessen lässt, meistens durch Wasserdämpfe vorgewärmt, wobei sich ein starker Ammoniakgeruch zeigt. In der Annahme, dass das Ammoniak beim Glühen der Kohle durch das Verbrennen stickstoffhaltiger organischer Substanzen entstanden, und nun also in dem zum Gebrauche kommenden Spodium fertig gebildet vorhanden sei, hört man häufig empfehlen, das Dämpfen so lange fortzusetzen als sich noch Ammoniakgeruch bemerkbar macht. Es wird aber wohl Niemand behaupten können, dass es ihm in der Praxis gelungen sei, die Ammoniakquelle gänzlich durch das Dämpfen erschöpft zu haben. Weit einfacher und natürlicher erscheint es, nach dem Vf. die Entstehung des Ammoniaks durch Einwirkung des in der Kohle verdichteten Stickstoffs auf den zugeführten Wasserdampf zu erklären. Der Stickstoff verbindet sich in so inniger Be-

rührung mit den Elementen des Wassers (Wasserdampfes) zu Ammoniak, welches sich in der Kohle wenigstens theilweise mit Kohlensäure sättigt, und von dem abgehenden Dampfe entführt wird. Hält man an der Richtigkeit der dargelegten Theorien fest, so ergeben sich für den praktischen Zuckerfabrikanten zunächst daraus einige Fingerzeige. Es wird. z. B. nicht zu empfehlen sein, die Kohle vor dem Glühen behufs der Wiederbelebung einer Gährung zu unterwerfen. Dagegen erscheint es zweckmässig, die geglühte Kohle so rasch wie möglich durch Ausbreiten in dünnen Schichten auf kalten Flächen erkalten zu lassen. Die Bildung von Ammoniak wird man verhüten, wenn man das Dämpfen der Kohle vor der Filtration unterlässt und nur mässig warme, nicht heisse Klärsel zum Filtriren bringt. (Polyt. Journ. **203**. 60.)

C. Sommer, Ueber die *Schnellessigfabrication* und *Mycoderma aceti;* technische Erfahrungen. (Arch. Pharm. **194**. 46.)

Färberei.

G. Auerbach, Ueber ein neues Verfahren zur Darstellung *reinen Alizarins* aus künstlichen Alizarinpräparaten. Rohes Alizarin wird in Natronlauge gelöst und dadurch von Verunreinigungen (Anthrachinon, Anthracen etc.) getrennt. In die Lösung des Alizarins wird sodann anhaltend Kohlensäure eingeleitet, wodurch aus der rothen Flüssigkeit ein röthlicher Niederschlag, bestehend aus Natriumdicarbonat, Alizarin und alizarinsaurem Natron, gefällt wird, während gleichzeitig die Wände des Gefässes mit gelben Krusten von Alizarin sich bedecken. Der Niederschlag mehrmals mit Wasser gewaschen, liefert durch Zersetzung mit Salzsäure oder Schwefelsäure das Alizarin als schöne, orange Flocken, die sich in Natronlauge völlig mit blauer Farbe lösen; ein unreines, in Natronlauge nicht vollständig lösliches Alizarin erhält man aus dem Filtrat durch Zusatz von Säuren. (Ber. Chem. Ges. **4**. 979.)

Fred. Reverdin hat unter Anleitung von E. Kopp ein *künstliches Alizarin* aus der Fabrik von Gebr. Gessert in Elberfeld untersucht. Dasselbe stellte eine dicke, gelbe Flüssigkeit von 10 p. c. Farbstoff-Gehalt dar. Beim Erhitzen sublimirt daraus das Alizarin in rothen Nadeln, daneben finden sich in ziemlich beträchtlicher Menge orangegelbe und sehr wenig hellere Nadeln. Jene lösen sich in Natronlauge mit blauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Rosa übergeht; schwer löslich in Alkohol Sie konnten nicht genau untersucht werden, doch hat sich Vf. überzeugt, dass sie nicht aus Anthrachinon bestehen. Wie Liebermann (C.-Bl. 1871. 162) gezeigt hat, enthalten fast alle künstlichen Alizarine auch Monoxy-Anthrachinon. Dieses lässt sich nach dem Vf. besser durch Kalkmilch als durch Barytwasser vom Alizarin trennen. Der *alizarinsaure Baryt,* eine dunkel violett gefärbte Masse von metallischem Glanze, zerfällt bei der trocknen Destillation, ohne dass dabei theerartige Producte auftreten nach: $Ba(\Theta_{14}H_7\Theta_4)_2 = Ba\Theta\Theta_3 + 3H_2\Theta + 13\Theta + \Theta_{14}H_8\Theta_2$. — Aehnlich ist die Zersetzung des alizarinsauren Kalks Hingegen liefern die Kalk- und Barytverbindungen des *Purpurins* bei gleicher Behandlung nicht Anthrachinon, wie man bei Betrachtung des Purpurins als Trihydoxyl-Anthrachion $\Theta_{14}H_5\left\{\begin{matrix}\Theta_2\\(\Theta H)_3\end{matrix}\right.$ erwarten sollte, sondern ein gelbbraunes Oel, das erst nach einiger Zeit erstarrt. Mit dieser Formel des Pupurins und dessen naher Verwandtschaft zum Alizarin stimmt auch wenig der Umstand, dass im rohen künstlichen Alizarin kein Purpurin neben Alizarin auftritt; R. hat vergeblich gesucht aus seinem Alizarinpräparat Purpurin zu isoliren. Bei den Färbeproben ergab das rohe Alizarin sehr schöne Farbentöne, sogar schönere als das sublimirte; die brillantesten Nüancen, namentlich in Roth und Rosa, erhielt man jedoch aus dem durch Behandlung mit Barytwasser von gelber Substanz gereinigten Alizarin. (Ber. Chem. Ges. **4**. 978.)

Photographie.

W. Brooks, Ueber die *Morphinlösung* zur Präparation von Morphin-Trockenplatten. Dieselbe ist nicht leicht zu bereiten; man muss dabei in folgender Weise verfahren. In eine reine Flasche giebt man 480 Thle. Wasser; dann wiegt man 1 Thl. essigsaures Morphin ab, und giebt dies in sehr kleinen Portionen in das Wasser, wobei man fortwährend schüttelt. Bevor eine Partie gelöst ist, darf man nichts neues hinzufügen. Wenn man die ganze Quantität auf einmal in das Wasser giesst, scheint gar keine Lösung zu erfolgen. Man hat wohl vorgeschlagen, das Auflösen durch Zusatz von Essigsäure zu befördern, aber die Platten halten sich dann nicht. Wenn man die Lösung filtrirt, so lange sie noch wolkig aussieht, wird durch das Filter der grösste Theil des Salzes ungelöst zurückgehalten; die Platten können sich alsdann nicht halten. (Phot. Arch. **13**. 23.)

W. Brooks bemerkt, dass *Albumin als Unterlage für trockne Collodionschichten* nicht zu concentrirt genommen werden darf. Am besten ist zu empfehlen: 1 Unze Albumin, 250 bis 300 Wasser, eine Spur Carbolsäure, 1 Drachme starkes Ammoniak. Die Platten werden, wie sie aus dem Wasser kommen, hiermit übergossen, und vor einem guten Feuer möglichst rasch getrocknet. (Phot. Arch. **13**. 24.)

W. Brooks theilt mit, dass *Kohlepapier* auf fünfprocentiger Auflösung von doppeltchromsaurem Kali präparirt und rasch bei so hoher Temperatur getrocknet, als die Gelatine es verträgt, von sehr weichen Negativen brillante Abdrücke liefert; hingegen sehr langsam getrocknetes Papier gute Copien von sehr harten Negativs, die zum Silberdrucke kaum verwendbar sind, liefert. (Phot. Arch. **13**. 23.)

V. Blanchard, Praktische Vorschläge über *Entwicklung*, *Verstärkung etc.* (Phot. Arch. **13**. 14.)

J. Schnauss, Ueber *Chromotypie*; Historisches. (Arch. Pharm. **144**. 37.)

Kilburn's *fester Negativlack* besteht aus 2 Qu. Alkohol, 12 Unzen Schellack, $1^1/_2$ Sandarak, 1—2 Tr. per Unze Ricinusöl. Dieser Lack ist klar und liefert eine harte Schicht, die nicht reisst. (Phot. Arch. **13**. 24.)

W. Brooks, Ein *guter Negativlack*, auf dem sich retouchiren lässt, wird wie folgt zusammengesetzt: Bester brauner Schellack 10 Unzen, bester gebleichter Schellack 6, Sandarak 8, Gelbes Harz $^1/_4$, Ricinusöl $^1/_2$, Weingeist 160 Unzen (gemessen). Das Ricinusöl setzt man erst nach erfolgter Auflösung der übrigen Ingredienzen und nach Filtrirung der Lösung hinzu. Zum Auflösen braucht man an einem warmen Orte, wenn man öfter umrührt, etwa 3—4 Tage. Da die Arbeit gerade keine angenehme ist, bereitet man am besten gleich eine grössere Menge von diesem Lack. Er sieht zwar ziemlich braun aus, dies macht jedoch beim Copiren nichts aus. Farblose Lacke hält Vf. für hygroskopisch, weil der Schellack mittels Chlor gebleicht wird. Seit 5 Jahren verwendet er diesen Lack, und nie ist ihm in dieser Zeit eine Schicht zerrissen oder gesprungen. Als Retouchir-Firniss übertrifft obiger Lack alle im Handel vorkommenden Lacke. (Phot. Arch. **13**. 23.)

Berthelot's Abhandlung über die Kraft des Pulvers und anderer explosiver Substanzen,

von

Prof. Dr. Rudolph Wagner.

Zur Bestimmung der Kraft einer explosiven Substanz sind folgende vier Factoren erforderlich, nämlich a. die chemische Zusammensetzung der Substanz, b. die Zusammensetzung der Producte der Explosion, c. die Quantität der bei der Reaction entwickelten Wärme, d. das Volumen der gebildeten Gase.

Die chemische Zusammensetzung der explosiven Substanz ist im Voraus gegeben. Bald besteht diese Substanz aus einem Gemenge von Körpern, die auf einander eine reciproke Wirkung ausüben, wie es bei dem Kriegs- und Jagdpulver der Fall ist; bald hat man es mit einer bestimmten chemischen Verbindung, die sich durch eine Art innerlicher Verbrennung plötzlich umzuwandeln im Stande ist, zu thun. Körper der letzteren Art sind der Chlorstickstoff, die Schiessbaumwolle und das Nitroglycerin.

Die Zusammensetzung der Explosionsproducte lässt sich in allen Fällen voraussehen, in welchen die explosive Substanz Sauerstoff in hinreichender Menge enthält, um constante Producte einer vollständigen Oxydation zu bilden. Genügt jedoch die Menge des vorhandenen Sauerstoffs nicht, so variirt die Natur der Producte je nach dem Drucke, der entwickelten Temperatur, der geleisteten mechanischen Arbeit etc. Sie lässt sich mit Sicherheit nicht voraussehen und muss demnach für jede Bedingung der Reaction durch specielle Analysen ermittelt werden. Für die meisten der explosiven Substanzen ist diese Frage eine noch wenig aufgeklärte. Bis neue Untersuchungen angestellt werden, hat der Vf. die Ergebnisse adoptirt, die ihm am einfachsten erscheinen und mit früheren Versuchen in Einklang standen.

Die entwickelte Wärmemenge kann durch den Versuch bestimmt, sie kann aber auch berechnet werden, sobald die Reaction genau bekannt ist. Mit dem Volumen der Gase (reducirt 0° und 760 Mmtr.) verhält es sich ebenso. Kennt man genau die Temperatur dieser Gase im Moment der Explosion und das auf sie anwendbare Gesetz des Druckes den Temperaturen entsprechend, so lässt sich durch die Rechnung der hervorgebrachte Druck ermitteln, sobald die explosive Substanz in einem constanten

Raume verbrennt, und folglich auch der Druck in einem Raume mit variabler Capacität, wie es der Fall ist in dem Geschütze und in dem Rohre eines Gewehrs. Die Berechnung wäre leicht, wenn die Gase sich nach dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze richteten und ihre specifische Wärme eine constante wäre. Leider verlieren die genannten Gesetze ihre Bedeutung bei dem Studium von Gasen, die einem Drucke von tausenden von Atmosphären ausgesetzt sind, wie es der Fall ist bei den bei der Explosion des Pulvers sich bildenden. Ausserdem sind auch die specifischen Wärmen solcher Gase unbekannt und variiren höchst wahrscheinlich je nach der Temperatur und nach dem Drucke. Nichtsdestoweniger muss man in der Praxis oft den durch die verschiedenen explosiven Substanzen hervorgebrachten Druck schätzen. Zu diesem Behufe adoptirt der Vf., um die verschiedenen Drucke vergleichen zu können, die sich aus dem nämlichen Gewichte der explosiven Substanz, in einem Raume von gleicher Capacität abbrennend, bilden, das Product aus dem (corrigirten) Volumen der Gase und der entwickelten Wärme. Dieses Product misst allerdings nur genau den anfänglichen Druck, jedoch ist es mittels zweier charakteristischer und durch das Experiment bestimmbarer Factoren erhalten. Der Dissociation ist bei den Reactionen der explosiven Sustanzen unter allen Umständen Rechnung zu tragen. Der zersetzende Einfluss der Temperatur kann möglicherweise durch den umgekehrten Einfluss des Druckes compensirt werden. Die Dissociationserscheinungen machen indess ihren Einfluss nicht nur auf den Maximaleffect geltend, den das Pulver zu äussern vermag, nein, sie interveniren auch während der ersten Periode des Eingeschlossenseins der Gase. In dem Maasse, als die Pulvergase sich ausdehnen und auf das Projectil wirken, vermindert sich ihre Temperatur; in Folge dessen treten die Elemente zu complicirteren Verbindungen zusammen und es findet neue Wärmeentwickelung statt. Der thatsächlich ausgeübte Druck ist daher immer grösser als derjenige Druck, der nach der im Momente der Maximaltemperatur entwickelten Wärme berechnet werden kann, geringer aber als der nach den Angaben des Calorimeters berechnete Druck. Die Wärmemenge und folglich auch das Maximum der Arbeit, die das Pulver bei der Verbrennung in einer constanten Capacität zu entwickeln vermag, lassen sich unabhängig von den Dissociationserscheinungen berechnen, vorausgesetzt, dass der Endzustand der Temperatur und die Verbindung der Elemente genau bekannt sind.

Die Wärme bei der Bildung von

salpetersaurem Kali (festem) = 129,500 Calorien
„ Natron (festem) = 122,000 „

1. *Jagdpulver*. Die Zusammensetzung des gewöhnlichen Schiesspulvers schwankt innerhalb sehr enger Grenzen. In der Regel unterscheidet man Jagdpulver, Kriegspulver und Sprengpulver. Das Jagdpulver besteht aus 81,9 Kalisalpeter, 10,9 Schwefel und 7,9 reiner Kohle. Die Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$8KO,NO_5 + 6S + 13C = 5KO,SO_3 + 2KO,CO_2 + KS + 8N + 11CO_2.$$

Nach dieser Gleichung, welche mit den Analysen ziemlich genau übereinstimmt, giebt 1 Kilogrm. Pulver bei der Verbrennung 644,000 Calorien und bildet 216 Lit. permanenter Gase. Das Product aus diesen beiden Zahlen = 139,000. In diesen Formeln ist jedoch die Verflüchtigung der Salzverbindungen vernachlässigt worden. Ist die Annahme von Rumford richtig, dass im ersten Momente alle Verbindungen gasförmig sind, so erhöht sich das Volumen auf 306 Liter.

2. *Kriegspulver* (aus 78,7 Salpeter, 12,85 Schwefel und 8,55 Kohle bestehend) giebt bei der Verbrennung folgende Producte:

$$8KO,NO_5 + 6^1/_2S + 15C = 4KO,SO_3 + 2^3/_4KO,CO_2 + 1^1/_4KS_2 + 8N + 11^1/_2CO_2 + {}^3/_4CO.$$

Dieser Gleichung zufolge giebt 1 Kilogrm. Pulver 622,500 Calorien und 255 Liter permanenter Gase. Die totale Verdampfung aller Verbindungen führt zu 314 Liter.

3. *Sprengpulver* (aus 65,0 Salpeter, 20 Schwefel und 15,0 Kohlenstoff) bildet nachstehende Producte:

$$KO,NO_5 + 2S + 4C = 2CO_2 + 2CO + KS_2 + N.$$

1 Kilogrm. dieses Pulvers entwickelt 380,000 Calorien und giebt 355 Liter und bei Annahme der Verdampfung aller Verbindungen 426 Liter. Enthält ein Sprengpulver einen Ueberschuss an Kohlenstoff und ist es in 100 Theilen aus 64,5 Salpeter, 10,5 Schwefel und 24,0 Kohlenstoff zusammengesetzt, so liefert es weit mehr Gase, als das andere Sprengpulver.

$$KO,NO_5 + S + 6C = 6CO + KS + N.$$

1 Kilogrm. entwickelt 429,400 Calorien und bildet 510 Liter Gase, bei vollständiger Verflüchtigung 583 Liter.

Vorstehende Zahlen gestatten interessante Vergleiche zwischen den durch die verschiedenen Pulverarten erzielten Effecten. Angenommen, ein Pulver verbrenne in einem Raume, den es vollständig erfüllt, wie es der Fall ist in den Sprengladungen und den Projectilen, so kann man die Erscheinungen der Dislocation, hauptsächlich von dem anfänglichen Drucke herrührend, wohl unterscheiden von den Erscheinungen der Projection, die von der Gesammtarbeit herrühren. Das characteristische Product, das zur Vergleichung der unter den nämlichen Bedingungen ausgeübten Drucke angenommen wurde, führt zu folgenden Werthen:

für Jagdpulver		139,000
„ Kriegspulver		140,000
„ Sprengpulver		135,000
„ „	mit überschüssigem Kohlenstoff	219,000

Die drei ersten dürften zu den nämlichen Dislocationserscheinungen Veranlassung geben, während das Pulver mit überschüssigem Kohlenstoff bei Weitem wirksamer ist. Jedoch alle diese Auseinandersetzungen sind den Dissociationserscheinungen untergeordnet, durch welche der theoretische Initialdruck in einem nicht bekannten Verhältnisse reducirt wird. Die Berechnung der bei constantem Volumen entwickelten Wärme und folglich auch die der Maximalarbeit, sind von der Dissociation total unabhängig. Das Maximum an Arbeit ist demnach proportional folgenden Zahlen (für 1 Kilogrm. Pulver):

Jagdpulver	644,000	×	425
Kriegspulver	622,000	„	425
Sprengpulver	380,000	„	425
Sprengpulver mit überschüssiger Kohle	429,000	„	425

Mit anderen Worten: Jagd- und Kriegspulver stehen in Hinsicht auf mechanische Arbeit den anderen Pulversorten weit voran, namentlich wenn diese Arbeit bestimmt ist, durch die Wirkung eines inneren Druckes sofort lebendige Kraft einem berstenden Projectile mitzutheilen. Findet dagegen die Uebertragung der lebendigen Kraft nach und nach und während der Ausdehnung der Gase, wie z. B. in einem Geschütze statt, so sind die Effecte complicirter, weil die hier nicht zu verfolgenden Dissociationserscheinungen mit ins Spiel kommen.

4. *Pulver mit Natronsalpeter.* Im Grossen wurde dieses Pulver bei den Arbeiten des Isthmus von Suez verwendet und bot beträchtliche Ersparnisse dar. Leider ist der Natronsalpeter sehr hygroskopisch und die Conservation der mit diesem Salze fabricirten Pulversorten mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft. Wie der Vf. zeigt, ist es von Belang, diese Schwierigkeiten zu besiegen, da das in Frage stehende

Pulver einen grösseren Druck ausübt als das gewöhnliche Pulver und eine grössere Arbeit zu leisten im Stande ist. Stellt man sich das Pulver äquivalent dem obengenannten Jagdpulver dar, so sind die Verbrennungsproducte:

$$8NaO,NO_5 + 6S + 13C = 5NaO,SO_3 + 2NaO,CO_2 + NaS + 8N + 11CO_2.$$

Bei äquivalenten Mengen entwickelt dieses Pulver fast dieselbe Wärmemenge wie das Kalipulver. 1 Kilogrm. giebt nämlich 769,000 Calorien und 252 Liter Gas, bei vollständiger Verflüchtigung 358 Liter. Diese Zahlen betragen ein Fünftel mehr als die für das gleiche Gewicht des Kalipulvers berechneten Zahlen.

5. *Pulver mit chlorsaurem Kali* (aus 75 Chlorat, 12,5 Schwefel und 12,5 Kohle bestehend) ist äusserst brisant und seine Darstellung ist mit den grössten Gefahren verknüpft. Vorstehender Zusammensetzung entspricht folgende Gleichung:

$$3(KO,ClO_5) + 4S + 10C = 3KCl + 4SO_2 + 10CO.$$

1 Kilogrm. dieses Pulvers entwickelt 972,000 Calorien und giebt 318 Liter Gas, bei vollständiger Verflüchtigung 386 Liter. Das Product ist 309,000. Diese Werthe sind weit höher als die entsprechenden mit Nitratpulver. Das Chloratpulver giebt zu gleicher Zeit Dislocations- und Projectionseffecte, die den mit Nitratpulver erzielten weit überlegen sind. Die ungemeine Leichtigkeit, mit der das Chloratpulver beim kleinsten Stosse detonirt, ist eine Folge der grossen Wärmemenge, die bei der Verbrennung der zuerst entzündeten Partikelchen sich entwickelt; diese Wärme erhöht die Temperatur der benachbarten Theilchen sowohl beim Chloratpulver wie beim Nitratpulver und pflanzt so die Reaction weit leichter durch die ganze Masse fort. Der Einfluss davon ist um so hervorstechender, je geringer die specifische Wärme der Componenten ist und die Reaction mit dem Chlorat bei niedrigerer Temperatur wie bei dem Nitrat beginnt. Dies Alles trägt dazu bei, die Entzündung des Chloratpulvers zu befördern. Das Chloratpulver ist aber nicht nur kräftiger und entzündlicher, nein, seine Wirkung ist auch weit rapider. Es ist mit einem Worte ein brisantes Pulver. Die Theorie vermag von dieser Eigenschaft Rechenschaft zu geben. Die durch die Verbrennung des Chloratpulvers entstandenen Verbindungen sind nämlich binäre und die einfachsten und die stabilsten von allen, wie Chlorkalium, Kohlenoxyd und schweflige Säure. Derartige Verbindungen werden Dissociationserscheinungen erst bei höherer Temperatur und minder markirt erleiden wie complicirtere Verbindungen, wie schwefelsaures oder kohlensaures Kali, oder auch nur wie Kohlensäure, alles Verbindungen, die bei der Verbrennung des Nitratpulvers sich bilden.

6. *Chlorstickstoff* explodirt bekanntlich, indem es dabei in seine Elemente zerfällt:

$$NCl_3 = N + 3Cl.$$

1 Grm. Chlorstickstoff liefert 316 Calorien und 370 Liter Gas. Das Product = 117,000 d. h. etwas geringer als bei gewöhnlichem Pulver.

7. *Nitroglycerin.* Die Zersetzung desselben lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_6H_5(NO_4)_3O_6 = 6CO_2 + 5HO + 3N + O.$$

Das Nitroglycerin besitzt also die Eigenschaft, mehr Sauerstoff zu enthalten als zur vollständigen Verbrennung der Elemente erforderlich ist. Allerdings giebt dieser Sauerstoff zuweilen zur Bildung von Stickoxyd Anlass. 1 Kilogrm. Nitroglycerin giebt 710 Liter Gas, 1 Liter Nitroglycerin giebt (in Folge des hohen spec. Gewichtes von 1,6) 1135 Liter. Bei gleichem Gewichte giebt somit das Nitroglycerin $3^1/_2$ Mal mehr Gas als das Nitratpulver, 2 Mal mehr als das Chloratpulver. Bei gleichem Volumen producirt es die 6fache Gasmenge vom Nitratpulver. Die bei der Verbrennung des Nitroglycerin entwickelte Wärme kann für 1 Kilogrm. auf 1,282,000, für 1 Liter auf 2,051,000 Calorien geschätzt werden. Das Product ist 910,000, mithin das 7fache von dem des Nitratpulvers. Bei gleichem Volumen muss das Nitro-

glycerin einen 10 Mal höheren Druck ausüben als das gewöhnliche Pulver; die Arbeit wird sich steigern können bis auf 900 Mill. Mtr.-Kilogrm., folglich bis auf den dreifachen Werth der Maximalarbeit, den das Pulver zu leisten im Stande ist. In der Praxis werden diese enormen Zahlen wahrscheinlich nie erreicht, hauptsächlich wohl in Folge der Dissociationserscheinungen; man braucht sich ihnen aber nur zu nähern, um die Arbeitsleistung des Nitroglycerins gegenüber der der übrigen in der Industrie verwendeten Sprengmittel zu begreifen. Die Zertrümmerung von Schmiedeeisen, ein Effect, den das Schiesspulver hervorzubringen ausser Stande ist, beweist das Ungeheuerliche des von dem Nitroglycerin entfalteten Initialdruckes.

Ist das Nitroglycerin auch brisant, so sprengt es doch Felsen, ohne sie in kleine Stücke zu zertrümmern. Diese Eigenschaft lässt sich ebenfalls durch die Dissociation erklären: die Elemente des Wassers und der Kohlensäure werden in den ersten Momenten sich trennen, wodurch der Initialdruck verringert wird; die Bildung von Wasser und Kohlensäure aber, welche während der Ausdehnung vor sich geht, producirt neue Wassermengen, welche die Pressionsabnahme reguliren. Das Nitroglycerin wirkt daher während des Ausdehnens der Gase wie das gewöhnliche Pulver, jedoch ist bei dem Nitroglycerin die Einwirkung der Dissociation schwächer, weil die entstandenen Verbindungen einfacher und die anfänglichen Drucke stärker sind.

Um den grauenerregenden Wirkungen der Fortpflanzung des Stosses in dem flüssigen Nitroglycerin zu begegnen, hat Nobel, wie bekannt, erfolgreich den Dynamit in Vorschlag gebracht. Dieses Präparat ist in der That minder brisant wie das Nitroglycerin, weil die entwickelte Wärme auf die Explosionsproducte und auf die inerte Substanz sich vertheilt. Die Temperatur erhebt sich weniger hoch und der Initialdruck ist mithin schwächer.

Anstatt die Intensität der Wirkung des Nitroglycerins zu schwächen, kann man dieselbe auch durch gewisse Zusätze steigern. Die Explosion lässt, wie oben gesagt, 1 Aequivalent Sauerstoff disponibel. Dieser Sauerstoff kann nun zur Verbrennung einer kleinen Menge verbrennlicher Substanz verwendet werden, z. B. durch Zusatz von 4 p. c. Schwefel, 2 p. c. Alkohol oder 1 p. c. Kohlenwasserstoff. Man kann auf diese Weise die erzeugte Wärmemenge um 10 p. c. steigern, ohne das Gasvolumen wesentlich zu verändern.

8. *Schiessbaumwolle.* Dieses Präparat enthält nicht wie das Nitroglycerin eine zur vollständigen Verbrennung der Elemente hinreichende Sauerstoffmenge. Daher sind auch die Producte sehr complicirter Art, wenn man nicht zur Vereinfachung der Reaction Salpeter oder chlorsaures Kali zusetzt. Indem der Vf. die ziemlich divergirenden Ansichten der Autoren discutirt, kommt er zu folgender (indessen unter Vorbehalt gegebener) Gleichung, welche den Vorgang beim Abbrennen der Schiessbaumwolle ausdrückt:

$$2\,C_{24}H_{10}O_{10}(NO_6H)_5 = 7\,C_2O_4 + 12\,C_2O_2 + 2\,C_2H_4 + H + 3\,C_2NH + 9\,H_2O_2 + 5\,NO_2 + 2\,N.$$

Diese Producte entsprechen keineswegs einer totalen Verbrennung, da es an Sauerstoff fehlt. Sie variiren deshalb auch unter den Bedingungen, unter denen die Explosion stattfindet: Temperatur, Druck, mechanische Arbeit etc. 1 Kilogrm. Schiessbaumwolle giebt 801 Liter und etwa 700,000 Calorien, mithin etwas mehr als das gewöhnliche Pulver, aber weit weniger als das Nitroglycerin. Das Product ist 560,000.

Um den Maximaleffect zu erreichen, giebt die Theorie im Einklange mit den jüngsten Versuchen an, das Präparat zu comprimiren und es dadurch auf das kleinste Volumen zu reduciren. Man steigert dadurch den Initialdruck.

Zur Vervollständigung der Verbrennung der Schiessbaumwolle kann man einen oxydirenden Körper zusetzen, so z. B. Salpeter (54 Schiessbaumwolle u. 46 Salpeter). Ein derartiges Gemenge entspricht folgender Gleichung:

$$C_{24}H_{10}O_{10}(NO_6H) + 4^3/_5\,KO,NO_5 = 4^3/_5\,KO,CO_2 + 19^2/_5\,CO_2 + 15\,HO + 9^3/_5\,N.$$

1 Kilogrm. dieses Gemisches giebt 484 Liter Gas und, vollständige Verflüchtigung angenommen, 534 Liter. Die entwickelte Wärme = 1,018,000 Calorien. Das Product = 492,000.

Die Theorie schreibt demnach dem für die Praxis ausserdem unbequemen Zusatze von Salpeter zur Schiessbaumwolle keine besonderen Vortheile zu, man müsste denn an Schiessbaumwolle sparen wollen. Die mit Gemischen von Schiessbaumwolle und Salpeter angestellten Versuche sind dieser Anschauungsweise auch ziemlich conform. Zusatz von chlorsaurem Kali wäre noch weit wirksamer, da ein solches Gemisch zwar nur das nämliche Volumen Gas, aber eine weit grössere Wärmemenge giebt, nämlich 1,446,000 Calorien.

9. *Pikrinsaures Kali* (rein oder gemengt). Reines Pikrat detonirt unter dem Einflusse ziemlich hoher Wärme mit Heftigkeit, die in ihr enthaltene Sauerstoffmenge ist aber keineswegs hinreichend, eine vollständige Verbrennung herbeizuführen. Daraus folgt die Nothwendigkeit, es mit Salpeter oder chlorsaurem Kali zu mischen. Die furchtbare Gewalt dieser Mischungen, die den Namen Bobeuf-Pulver, Designolles-Pulver, Fontaine-Pulver etc. führen, ist allgemein bekannt.

Die Producte des reinen pikrinsauren Kali sind nicht genügend bekannt. Vorläufig nimmt der Vf. folgende Gleichung an:

$$C_{12}H_2K(NO_4)_3O_2 = KO,CO_2 + H_2O_2 + 9CO + N_3 + 2C.$$

Diese Producte variiren je nach den Umständen, unter denen die Explosion stattfindet, wie es der Fall ist bei allen Gemischen, denen es an der genügenden Sauerstoffmenge gebricht. Nach obiger Gleichung giebt 1 Kilogrm. Pikrat 585 Liter Gas und, die vollständige Verdampfung des kohlensauren Kali angenommen, 627 Lit. Die entwickelte Wärme kann auf 872,000 Calorien geschätzt werden. Das Product = 510,000. Diese Zahlen liegen in der Mitte zwischen denen, die mit der Schiessbaumwolle und mit einem Gemenge derselben mit Kalisalpeter erhalten wurden, und sind nicht zu weit entfernt von dem Chloratpulver, mit Schwefel und Kohle versetzt. Sie sind aber weit höher als die mit gewöhnlichem Pulver erhaltenen. Ein Gemisch von 50 p. c. Pikrat und 50 p. c. Salpeter giebt:

$$C_{12}H_2K(NO_4)_3O_2 + 2^3/_5KO,NO_5 = 3^3/_5KO,CO_2 + 8^2/_5CO_2 + H_2O_2 + 5^3/_5N.$$

1 Kilogrm. dieses Pulvers giebt 337 Liter Gas oder, vollständige Verflüchtigung angenommen, 413 Liter. Die entwickelte Wärme beträgt 957,000 Calorien.

Ein Gemisch endlich von 50 p. c. Pikrat und 50 p. c. chlorsaurem Kali giebt:

$$C_{12}H_2K(NO_4)_3O_2 + 2^1/_6KO,ClO_5 = KO,CO_2 + 2^1/_6KCl + 11CO_2 + H_2O_2 + 3N.$$

Das Volumen der permanenten Gase ist dem mit dem vorigen Gemisch erhaltenen fast gänzlich gleich, aber die entwickelte Wärme ist weit beträchtlicher, sie beträgt auf das Kilogrm. 1,405,000 Calorien. Diese Werthe sind viel grösser als die bei allen übrigen explosiven Substanzen erhaltenen und werden nur von dem Nitroglycerin übertroffen. Der grosse Vorzug, welchen die Praxis diesem neuen Pulver giebt, stimmt daher mit der Theorie völlig überein.

Die Kraft und die mechanischen Eigenschaften der verschiedenen explosiven Körper wurden bisher nur auf empirischem Wege durch vergleichende Versuche ermittelt. Berthelot ist der Erste, der es versucht hat, die Vergleichung auf theoretischem Wege herzustellen. Wie sich gezeigt hat, stehen die so erhaltenen theoretischen Deductionen im Allgemeinen mit der Erfahrung im Einklange. Es ist daher erlaubt, dieselben als Anhaltepunkte zu benutzen, entweder, um den Maximaleffect schon bekannter Substanzen zu erzielen oder neue explosive Verbindungen zu entdecken, deren Eigenschaften schon im Voraus bestimmt werden können.

Folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der numerischen Resultate vorstehender Abhandlung:

Natur der explosiven Substanz	Wärmemenge von 1 Kilogrm.	Volumen der gebildeten Gase	Product aus beiden Zahlen.
Jagdpulver	644000 Calor.	0,216 Cubikmtr.	139000
Kriegspulver	622500 „	0,225 „	140000
Sprengpulver	380000 „	0,355 „	135000
„ m. überschüssiger Kohle	429000 „	0,510 „	219000
Pulver mit Natronsalpeter	769000 „	0,252 „	194000
Pulver mit chlorsaurem Kali	972000 „	0,318 „	309000
Chlorstickstoff	316000 „	0,370 „	117000
Nitroglycerin	1,282000 „	0,710 „	910000
Schiessbaumwolle	700000 „	0,801 „	560000
„ gemengt m. Salpeter	1,018000 „	0,484 „	492000
„ gem. m. chlors. Kali	1,446000 „	0,484 „	700000
Pikrinsaures Kali	872000 „	0,585 „	510000
„ gem. m. Salpeter	957000 „	0,337 „	323000
„ gem. m. chlors. Kali	1,405000 „	0,337 „	474000

(Vom Vf. nach D. Ind.-Ztg. mitgetheilt.)

Bibliographie.

Selle, de, Cours de minéralogie et de géologie professé à l'Ecole centrale (d'après les notes prises par les éléves). lith. 1871. Paris, Gauthier-Villars. 15 fr.

Snaith, W. A., Physical Geography for Elementary Classes, designed chiefly for use in the Elementary Staye of Classes in connection with the Science and Art Department, South Kensington. (Manchester, Heywood), (London, Simpkin). 1 Sch.

Stammer, Charles, Traité complet théorique et pratique de la fabrication du sucre. Guide du fabricant et du raffineur. Avec. fig. intercalées dans le texte et pl. Saint-Nicolas-de-Port, imp. Lacroix. Paris, lib. E. Lacroix.

Thomson, W., und P. G. Tait, Handbuch der theoretischen Physik. Autoris. deutsche Uebersetzung von Dr. *H. Helmholtz* und *G. Wertheim*. 1. Bd. 1. Thl. Mit in d. Text eingedr. Holzst. gr. 8. (XIX, 380 S.) Braunschweig, Vieweg u. Sohn. $2^1/_3$ Thlr.

Timbs, John, One Thousand Domestie Hints in the Choice of Provisions, Cookery, and Housekeeping, New Inventions and Improvements, and various branches of Household Management. (Griffin's Shilling Manuals.) (London, Griffin.) 1 Sch.

Tschermak, G., Beitrag zur Kenntniss der Salzlager. Mit 1 (lith.) Taf. u. 1 (eingedr.) Holzschn. [Aus „Sitzungsb. d. k. Akad. d Wissensch."] Lex. 8. (20 S.) Wien, (Gerold's Sohn). $^1/_6$ Thlr.

Tyndall, John, Le Son, traduit de l'anglais et augmenté d'un' Appendice par M. l'abbé Moigno. Un beau volume in -8, orné de 171 fig. dans le texte. Paris, Gauthier-Villars. 7 fr.

Versuche über Desinfection der Spüljauche v. dem Barackenlazareth auf dem Tempelhofer Felde bei Berlin, ausgeführt im Frühjahr 1871. [Aus „Reinigg. u. Entwässerg. Berlins".] gr. 8. (15 S.) Berlin, Hirschwald. 4 gr.

Versus memoriales analytico-chemici od. Anweisg., wie die trockne Substanz auf Platin u. vor dem Löthrohre zu behandeln sei. In artige Reimlein gebracht von *Aureolus Ambica*. 16 (44 S.) München, Gummi. $^1/_6$ Thlr.

Ward (T), First Lessons in Inorganic Chemistry, with Solutions. (Manchester, Heywood.) 2 Sch.

Ward (T), Outline Facts of Chemistry. (London, Simpkin.) 2 Sch.

Watson (Sir Thomas), Lectures on the Principles and Practice of Physic, delivered at King's College, London. 5th. edit. revised and enlarged. (London, Longmans). 36 Sch.

Weiss, H., das Schöpfungssystem oder der Ursprung u. der individuelle Charakter der Erde, des Himmels, der Sonne und des Mondes. Alles mit Bezug auf die Metalle und die Unsterblichkeit. Nach Naturgesetzen erklärt. Aus dem Holländ. übers. gr. 8. (VI, 63 S.) Amsterdam, (Berlin, Wiegandt u. Hempel.) $^1/_3$ Thlr.

Wesley, Rev. John, The Desideratum; or, Electricity made Plain and Useful. 2. edit. with an Appendix on the Electricity of Modern Times. (London, Baillière.) 2 sh. 6 d.

Wheat: its History, Characteristics, Chemical Composition and Nutritive Properties. By the old Norfolk Farmer. (London, Warne.) 1 Sch.

Wöhler's Grundriss der organischen Chemie von Prof. Dr. *Rud. Fittig*. 8. umgearb. Aufl. gr. 8. (XX, 511 S.) Leipzig, Dunker u. Humblot. 2 Thlr.

Wolf, Prof. Dr. **Rud.,** Handb. der Mathematik, Physik, Geodäsie und Astronomie. Mit zahlreichen in den Text eingedr. Holzschn. 2. Bd. 1. Lfg. gr. 8. (160 S.) Zürich, Schulthess. $1^1/_3$ Thlr. (I. u. II, 1: 5 Thlr. 12 gr.)

Wurtz, Leçons élémentaires de chimie moderne; 2. édition, revue et augmentée, avec figures dans le texte. Paris, imp. Raçon et Comp.; lib. V. Masson et fils. 7 fr. 50 c.

Zeitschrift d. deutsch. Alpenvereins. Red. v. Berg-R. Dr. *Edm. v. Mojsisovics*. 2. Bd. Vereinsj. 1870 bis 1871. 2. H. gr. 8. (340 S. m. 5 lith. u. chromolith. Taf. in 8, qu. 4 u. fol.) München, Lindauer. $1^1/_3$ Thlr.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 9. Chemisches 28. Februar 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

E. Ketteler, Ueber den *Einfluss der astronomischen Bewegungen auf die optischen Erscheinungen.* Erweiterung des *Doppler'schen Principes.* (Pogg. Ann. **144.** 550.)

A. Wüllner, Ueber die *Spectra einiger Gase in Geissler'schen Röhren.* Kohlensäure, Kohlenoxyd, Aethylen, Grubengas, Cyan. Nebst einem Nachtrage, die Einwürfe ANGSTRÖM's betreffend, welcher behauptet, dass einfache Gase unter allen Umständen nur ein Spectrum geben. (Pogg. Ann. **144.** 481.)

Th. Schwedoff, Ueber die Vertheilung der Elektricität an den Scheiben der Holtz'schen Maschine und eine vortheilhafte Abänderung in der Einrichtung derselben. (Pogg. Ann. **144.** 597.)

W. v. Bezold, Ueber das *Bildungsgesetz der Lichtenberg'schen Figuren.* (Pogg. Ann. **144.** 526.)

Th. Sidot hat beobachtet, dass *gewisse Metalle*, wenn man sie in einem Glase mit *Schwefelkohlenstoff* reibt, *elektrisch* werden. Eisen, Silber und Aluminium geben unter solchen Umständen, wenn die Reibung hinreichend stark ist, Funken. Um den Versuch auszuführen, bringt man in eine vollkommen trockne Glasröhre von dickem weissen Glas 15—20 Grm. granulirtes Silber und 30—40 Grm. reinen Schwefelkohlenstoff und schliesst die Röhre vor der Lampe. Darauf erwärmt man gelinde und schüttelt im Dunkeln, wobei man Funken innerhalb der Flüssigkeit erscheinen sieht. Die Zahl derselben nimmt, je länger und je stärker man schüttelt, zu, so dass die Röhre bald vollständig leuchtend erscheint. Begiesst man während dieser Elektricitätserscheinung die Röhre von aussen mit Wasser, so hört alle Lichterscheinung sofort auf, tritt aber bei neuem Schütteln wieder ein. (C. r. **74.** 179.)

J. H. Koosen, Ueber die Verwendung des *übermangansauren Kalis in der galvanischen Batterie.* Eine conc. Lösung von reinem übermangansauren Kali wird mit $^1/_{10}$ bis $^1/_{15}$ conc. Schwefelsäure vermischt und dient zum Füllen der Thonzelle. Dann schneidet man aus dünnstem Platinbleche (von 0,005 Millimtr. Dicke) rechteckige Platten, etwas schmäler als der Durchmesser und etwas kürzer als die Höhe der Thonzelle, legt eine grössere Zahl davon genau übereinander, löthet sie an den Mitten ihrer schmalen Seiten oben und unten mit Gold zusammen, löthet an der einen dieser Seiten in der Mitte einen wenigstens 1 Mmtr. starken Platindraht als Poldraht und biegt dann die einzelnen Hälften dieser Blätter so auseinander, dass das Ganze einen cylindrischen Fächer aus Platinplatten bildet. In dieser Weise wirkt das Platin mit seinen beiden Flächen elektromotorisch auf die Lösung und man erhält eine sehr grosse Oberfläche. Da das übermangansaure Kali schwer löslich ist (1:16), so hängt man in die Thonzelle ein Sieb aus Platindrahtnetz und füllt es mit Krystallen des Salzes. Man kann die Batterie auch ohne Thonzelle anwenden, in diesem Falle setzt man in den gut amalgamirten Zinkcylinder einen Cylinder aus Haargewebe (vom gröbsten Pferdehaar), sogen. Haartuch, lose ein, nur damit der Platinfächer nie mit dem Zinkcylinder in

Berührung kommt. Nachdem in den Zinkcylinder der Platinfächer eingesetzt ist, füllt man das Ganze mit Wasser, dem $^1/_{10}$ Schwefelsäure zugesetzt worden, und hängt das Platinsieb so hinein, dass der Boden desselben sich dicht über der Oberfläche des Platincylinders befindet. Schüttelt man nun 20—30 Grm. krystallisirtes übermangansaures Kali in das Sieb, so ist das Element in 2—3 Min. in voller Kraft, so dass es einen 0,3 Mmtr. starken Platindraht zum Weissglühen bringt. (Höhe des Zinkcylinders 12 Ctmtr., Durchmesser 7 Ctmtr.) (Pogg. Ann. **144.** 627.)

H. Schneebeli, Bestimmung der horizontalen Componente des *Erdmagnetismus* auf chemischem Wege. Die Intensität eines galvanischen Stromes, nach absolutem magnetischen Maasse mit der Tangentenbussole gemessen, ist: $i = \frac{rT}{2n\pi} tg\varphi$, worin r der mittlere Radius und n die Zahl der Windungen der Bussole bedeutet. Wird der Strom nach chemischem Maasse mit Hülfe des Voltameters gemessen, so ist i = v, worin v das Volumen des entwickelten Knallgases bedeutet. Um hieraus die Stärke des Stromes nach absolutem magnetischen Maasse zu erhalten, multiplicirt man v mit dem von Wilh. Weber 1840 bestimmten elektrochemischen Aequivalent k, dann ist i = kv. Aus beiden Gleichungen ergiebt sich $T = \frac{kv.2n\pi}{r tg\varphi}$. Vf. hat zwei orläufige Beobachtungsreihen zur Prüfung dieser Methode ausgeführt und dieselben ergaben für T = 1,925 u. 1,949. (Pogg. Ann. **144.** 640.)

2. Allgemeine Chemie.

S. E. Phillipps, Ueber die *Atomgewichte der chemischen Elemente.* Zusammenstellung verschiedener aus Lehrbüchern hinreichend bekannter Thatsachen. (Chem. News **25.** 63.)

Cr. A. Wright, Ueber die *Beziehung zwischen der Atomtheorie und der Symbolisirung chemischer Verbindungen und Reactionen* durch Structurformeln; eine Vorlesung. (Chem. News **25.** 67.)

P. H. van der Weyde, *Beziehungen zwischen der specifischen Wärme und dem Atomgewichte.* Betrachtungen über hinreichend bekannte Thatsachen. (Chem. News. **25.** 39.)

Thompson hat *Stöpsel zum luftdichten Verschlusse weithalsiger und enghalsiger Flaschen* construirt, welche mit Hülfe besonders construirter Maschinen in grossen Mengen hergestellt werden. (Polyt. Journ. **203.** 8.)

3. Anorganische Chemie.

Metalloide.

F. Moigno berichtet über das *Hydrooxygenlicht*, wie solches in Paris unter Anwendung von Leuchtgas erzeugt wird. Ein Gasbrenner, welcher 32 Liter in der Stunde Leuchtgas und dazu 16 Liter Sauerstoffgas verbraucht, erzeugt eine Flamme von gleicher Lichtstärke wie der Pariser Normalbrenner, welcher 140 Liter Leuchtgas verbraucht; die Erzeugungskosten des Kalklichtes stellen sich um 20 p. c. niedriger als die des gewöhnlichen Gaslichtes. (Chem. News. **25.** 59.)

J. Mijers, Ueber die Einwirkung von *Wasserdampf auf Schwefel.* E. Mulder zeigte zuerst, dass Wasserdampf und siedender Schwefel aufeinander reagiren und glaubte, dass der Schwefel dabei in schweflige Säure überginge, welche dann mit dem gleichzeitig entstehenden Schwefelwasserstoffe Pentathionsäure gäbe. E. Gripon führte den gleichen Versuch aus ohne Mulder's zu gedenken und Kohrenwinder untersuchte die Einwirkung beider, indem er einen Strom von Wasser- und Schwefeldampf über erhitzten Bimsstein leitete. Er spricht nicht von Pentathionsäure; ohne Zweifel ist dieselbe bei der hohen Temperatur des Bimssteines zersetzt worden. Vf. leitete einen Strom von Wasserdampf durch eine Röhre, in welcher sich siedender Schwefel befand und erhielt ein saures Destillat, in welchem er nur unterschweflige Säure fand. Die Reaction geht also nach $3 H_2\Theta + 4 S = H_2S_2\Theta_3 + 2 H_2\Theta$ von Statten. (C. r. **74.** 195.)

J. Mijers, Ueber die *Synthese des Schwefelwasserstoffes.* Da sich der Schwefelwasserstoff bei ungefähr 400° zersetzt, so glaubte Vf., dass eine Synthese desselben bei der Temperatur des siedenden Schwefels unmöglich sei Gleichwohl halten verschiedene Beobachter (Kohrenwinder, Merz und Weith) die Reaction für möglich. Um darüber Gewissheit zu erlangen, suchte sich Vf. vollkommen reines Wasserstoffgas zu bereiten, indem er dasselbe zuerst durch Lösungen von essigsaurem Blei, von Bleioxyd in Kalilauge, von Silbersalpeter und Sublimat, dann durch eine mit Porcellanstücken gefüllte rothglühende Porcellanröhre und endlich durch Chlorcalcium und wasserfreie Phosphorsäure leitete. Als dann das Gas durch eine siedenden Schwefel enthaltende Röhre geführt wurde, bildeten sich doch Spuren von Schwefelwasserstoff. (C. r. **74.** 197.)

Th. Sidot hat beobachtet, dass vollkommen *reiner Schwefelkohlenstoff*, wenn man ihn

mit einem Metalle, welches Verwandtschaft zum Schwefel besitzt, z. B. Silber, dem Sonnenlichte aussetzt, Zersetzung erleidet. Es entsteht ein eigenthümliches Gas und eine feste, rothe, flockige Substanz. Beide hat Vf. noch nicht genau untersuchen können. (C. r. 74. 180.)

F. C. Schneider, Ueber die Entstehung einer *detonirenden Jodverbindung*. Die Darstellung sauerstoffhaltiger Jodverbindungen von gleicher Zusammensetzung mit der unterchlorigen, der chlorigen oder der Unterchlorsäure ist bisher öfter, doch stets erfolglos versucht worden. Vf. hat in dem Quecksilberoxyjodid einen geeigneten Ausgangspunkt für die Entstehung der einen oder anderen dieser Sauerstoffverbindungen des Jods gefunden. Bringt man Quecksilberoxyjodid mit jodhaltiger Jodkaliumlösung in Gegenwirkung, so tritt alsbald Verfärbung der braunen Lösung ein, letztere nimmt eine mehr bernsteingelbe Farbe an. Aus dieser Erscheinung kann mit Grund gefolgert werden, dass eine Zerlegung des Oxyjodids stattgefunden habe; wahrscheinlich in der Art. dass durch Vermittelung des Jodkaliums Quecksilberjodid erzeugt und gelöst wurde, während der sauerstoffhaltige Reactionsrest des Oxyjodids das freie Jod bindet und so eine jodhaltige Sauerstoffverbindung liefert, deren Löslichkeitsverhältnisse voraussichtlich verschieden von jenen des Quecksilberjodids im Wasser sowohl, als im Jodkalium sein werden. Vf. nahm deshalb 140 Grm. Quecksilberoxyjodid und liess auf dasselbe in Jodkalium gelöstes Jod so lange einwirken, bis die Entfärbung der Flüssigkeit sehr träge vor sich ging. Ein nicht unbeträchtlicher Rest des angewandten Oxyjodids blieb als rothbraunes Pulver ungelöst am Boden des Gefässes. Aus der Lösung schieden sich gegen Ende der Einwirkung zwischen Oxyjodid und Jod wenige gelblichweisse Flocken aus, wahrscheinlich jodsaures Quecksilberoxyd, entstanden aus dem Jodsäuregehalte der verwendeten Jodkaliumlösung. Die Flüssigkeit blieb 14 Tage im bedeckten Glase stehen. Während dieser Zeit bildete sich über dem Schlamme des nicht in Reaction gekommenen Quecksilberoxyjodids eine gelblichweisse krystallinische Kruste, die so fest an der Gefässwandung haftete, dass sich die überstehende Quecksilberjodlösung vollständig abgiessen liess, ohne dass etwas von dem starren Inhalte auf das Filter gekommen war. Diese Kruste wurde vorerst mit destillirtem Wasser übergossen und so von der anhaftenden Jodquecksilberlösung gereinigt. Eine Auflösung oder Lockerung der Kruste durch das Wasser war selbst nach wiederholtem Abspülen nicht bemerklich. Vf. setzte deshalb dem Wasser Jodwasserstoffsäure zu, um wenigstens eine stellenweise Lockerung dieser krystallinischen Kruste zu bewirken und den Schlamm des Oxyjodids, der unter derselben lagerte, wegschaffen zu können. Da auch dies Mittel erfolglos blieb, so entschloss er sich, die Kruste an der Stelle des Gefässes, wo sie am dünnsten angelagert war, mit einem Glasstabe zu durchstossen. Kaum jedoch hatte der Glasstab die Kruste berührt, so erfolgte ungeachtet der darüber befindlichen Jodwasserstoffsäure eine heftige Detonation, über deren Intensität der Umstand eine Vorstellung liefert, dass die Glassplitter des Gefässes sich in die am Arbeitstische befindlichen Reagensflaschen förmlich einbohrten und letztere sprengten. Weithin im Raume wurde die Masse geschleudert und selbst noch nach zwei Tagen knatterte unter den Fusstritten die auf den Boden verspritzte pulverige Masse.* Die bisher bekannt gewordenen Eigenschaften der Quecksilbersalze, der Jodsäure und der Ueberjodsäure lassen es höchst zweifelhaft erscheinen, dass diese Salze die Detonation verursacht haben. War überhaupt bei derselben eine Sauerstoffverbindung des Jods im Spiele, so muss sie eine von denen sein, die bisher noch nicht dargesellt worden sind. Vf. lässt es noch unerörtert, welche derselben am wahrscheinlichsten erzeugt wurde, glaubt jedoch ausdrücklich bemerken zu müssen, dass die Detonation nicht durch andere, schon bekannte Verbindungen, wie Jodstickstoff oder knallsaures Quecksilber veranlasst sein kann, da er sich schon früher überzeugte, dass im Jod kein Jodcyan, im Quecksilberoxyjodid keine Ammoniakverbindung enthalten war und auch das Jodkalium in reinem Zustande angewendet wurde. Vf. wird das Studium dieser Körper fortsetzen. (Wien. Anz. 1872. 1.)

Dubrunfaut, Ueber die *Kohlensäure als Oxydationsmittel für Kohlenstoff bei Gegenwart von Wasser*. Man nimmt allgemein an, dass die Kohlensäure der Carbonate durch Wasserstoff bei höherer Temperatur reducirt wird und dass die einzigen Producte dieser Reaction Kohlenoxydbasen sind. Um diese Thatsachen unter den Bedingungen der organischen Analyse, d. h. in einer auf Rothglühhitze gebrachten Glasröhre, die mit dem gewöhnlichen Condensationsapparate verbunden ist, zu verificiren, leitete Vf. zuerst einen Strom von getrocknetem Wasserstoff über reinen und trocknen kohlensauren Kalk und erhielt eine theilweise Zersetzung der Kohlensäure in Kohlenstoff und Wasser. Dieselbe Reduction geht ebenfalls gut von Statten, wenn man ein Gemenge von Wasserstoff und Kohlensäure über rothglühenden Bimsstein leitet. Die Untersuchung des Röhreninhaltes ergab 1. dass bei Anwendung eines Carbonates die Anfangswirkung in einer Deplacirung von Kohlensäure

---

* Vf. wurde durch diese Explosion so bedeutend im Gesichte verletzt, dass er in Gefahr war, zu erblinden, doch ist seine gänzliche Heilung nahe bevorstehend.

durch im Wasserstoffe verborgenes Wasser (*eau dissimulée*) besteht*; 2. dass nur die gasförmige Kohlensäure und nur in demjenigen Theile der Röhre, welcher rothglühend ist, reducirt wird; 3. dass die Reaction zuerst nach der Gleichung $\mathrm{CO_2 + H = CO + HO}$ erfolgt, und 4. dass bei hinreichender Menge von Wasserstoff die Reduction weiter nach $\mathrm{CO + H = C + HO}$ vorschreitet. Die Endproducte sind also Kohlenstoff und Wasser. Die Kohlensäure, welche sich der Reaction entzieht, condensirt sich im Kaliapparate und mit ihr zugleich findet sich daselbst ein Theil des reducirten Kohlenstoffes, welcher in äusserst feiner Zertheilung von dem Gasstrome entführt worden ist. Ein anderer Theil des Kohlenstoffes setzt sich an der Wand des Verbrennungsrohres fest und färbt dasselbe gelb. Der Kalk bleibt weiss und frei von Kohle, woraus Vf. schliesst, dass die Reaction nicht innerhalb des Carbonates selbst stattgefunden hat. In der Regel waren 75 p. c. der Kohlensäure reducirt und 25 p. c. fanden sich im Kaliapparate. — Vf. schliesst hieran Betrachtungen, in welchen er wiederum ausführt, dass die Mitwirkung des Wasserdampfes bei dieser Reaction nöthig ist, welche ohne solche gar nicht eintreten könne. (C. r. **74.** 125.)

Dumas widerspricht diesen Ansichten von Dubrunfaut, welcher, wenn er behaupten wolle, dass vollkommen *getrocknete Gase* noch immer *Wasser* in einem von der Wissenschaft nicht definirbaren Zustande enthalten, dies beweisen müsse. Hätte Dubrunfaut Recht, so würde eine grosse Zahl der sorgfältigsten und genauesten Untersuchungen, welche die Grundlagen der Wissenschaft bilden, werthlos sein. Aber um ein Recht zu haben, Thatsachen, welche von der Wissenschaft voll anerkannt und hinreichend oft verificirt und controlirt worden sind, zu bestreiten, genügt es nicht, sich auf eine reine Hypothese, wie die von der Existenz eines abstracten metaphysischen Wassers zu stützen, welches zwar aus denselben Elementen wie das gewöhnliche concrete Wasser bestehe, aber doch aller derjenigen Eigenschaften, welche letzteres charakterisiren, entbehre. (C.-Bl. 1872. 100; C. r. **74.** 128.)

W. Müller hat Versuche über die *Abschwächung der chemischen Kraft des Wasserstoffes und des Kohlenoxydes* bei der Reduction des Eisenoxyduloxydes durch Beimengung fremder Gase angestellt. Er bemerkt zuerst, dass er Versuche nach derselben Richtung hin wie Deville (C.-Bl. 1871. 129.) bereits in den Jahren 1867 und 1868 publicirt habe. In der ersten dieser Mittheilungen ist eine grosse Anzahl von Versuchen angeführt, bei denen Wasserstoff und Wasserdampf erhitzt wurden mit metallischem Eisen und Gemenge von Eisen und Eisenoxyduloxyd, welches letztere theils in Form von Hammerschlag, theils als Magneteisenstein angewandt war. Bald waren die für die Versuche benutzten Glasröhren an beiden Enden zugeschmolzen, bald an einer Seite durch eine Flüssigkeit abgesperrt. So lange nun die Temperatur nicht geändert wurde, ergab sich in allen Fällen und ganz evident bei Anwendung gleich grosser zugeschmolzener Glasröhren ein constanter Rest von Wasserstoff. Daraus war denn der Schluss gezogen, dass für ein Gemenge von Eisen und Eisenoxyduloxyd „bei einer bestimmten Temperatur und bei einer bestimmten Mischung Wasserdampf und Wasserstoffgas in ihren Wirkungen sich gegenseitig aufheben.“ Dieses Resultat ist aber die Grundlage der von Deville ausgesprochenen Folgerungen, nur sind dieselben auf eine grössere Anzahl verschiedenartiger Fälle gestützt. Nachdem Vf. im Laufe der Untersuchung die Ansicht gewonnen hatte, dass der Grund der in Rede stehenden Erscheinung in der „Behinderung“ des Wasserstoffes anzunehmen sei, hat er weiter versucht, die Ursache für jene Behinderung näher kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke sind neue Versuche in beträchtlicher Zahl angestellt und diese haben unter Anderem ergeben, dass auch indifferente Gase, z. B. Stickstoff, ähnliche Behinderung veranlassen. Die Einwirkung solcher nicht nachweisbar sich chemisch verbindender Gase ist eine allgemeinere Erscheinung. Die Wirkung verschiedenartiger beigemengter Gase ist nicht einfach von ihrem specifischen Gewichte abhängig, sondern sie ändert sich mit der stofflichen Natur derselben. (Poggend. Ann. **144.** 609.)

Metalle.

J. Mijers, Darstellung von *reinem Zink durch die Elektrolyse.* Reines Wasserstoffgas kann man nur durch reines Zink erhalten, dessen Darstellung aber nach dem gewöhnlichen Verfahren eine sehr umständliche und langwierige Arbeit ist. Auf folgende Weise hat es Vf. absolut rein erhalten. Eine Ammoniaksalzlösung von schwefelsaurem Zink wird durch einen galvanischen Strom zersetzt. Die positive Elektrode besteht aus einer Zinkplatte, die negative aus einem T-förmig gebogenen Kupferdrahte. Leitet man in die Flüs-

---

* Vf. nimmt an, dass man die Gase nach den zum Trocknen gebräuchlichen Methoden niemals von Wasser befreien kann. Die permanenten Gase halten immer noch etwa 5 Grm. Wasserdampf per Cubikmeter zurück. Dieser Dampf befinde sich in einem eigenthümlichen, von dem des gewöhnlichen Dampfes ganz verschiedenen Zustande, welchen die Wissenschaft nicht zu definiren vermöge. Nur durch Vermittelung desselben sei eine Oxydation des Kohlenstoffes durch Sauerstoff möglich. (C.-Bl. 1872. 2.)

sigkeit den Strom von zwei Bunsen'schen Elementen, so bedeckt sich der Kupferdraht sogleich mit einer Zinkschicht und bald erscheint an den Enden des T-stückes eine baumförmige Krystallisation von Zink. Das Metall wird mit verdünntem Ammoniak gewaschen. Die Methode, das Eisen auf galvanischem Wege mit einer Zinkschicht zu überziehen, ist schon seit längerer Zeit bekannt und Elsner empfiehlt dazu eine Lösung von kohlensaurem Zink in schwefliger Säure, sowie einen schwachen elektrischen Strom. Vf. glaubt indess der Erste zu sein, welcher das Zink auf diesem Wege in grösserer Menge gereinigt hat. Er versuchte auch eine Lösung von schwefelsaurem Zink in Kalilauge, aber ohne Erfolg. (C. r. **74**. 198.)

Odling producirte in der chemischen Gesellschaft zu London eine grössere Menge von *metallischem Indium* und fügte einige Bemerkungen hinzu. Das Metall schmilzt bei 176°, ist also von allen Metallen, die sich an freier Luft aufbewahren lassen, am leichtesten schmelzbar; es ist nicht sehr flüchtig, wohl aber sein Chlorid, welches bei dunkler Rothglühhitze dampfförmig wird. (Chem. News **25**, 42.)

Emil Pfeiffer, Ein *Stanniol aus einer französischen Werkstätte* bestand aus 99,85 p. c. Zinn und 0,15 Antimon. (Arch. Pharm. **199**. 25.)

Emil Pfeiffer hat eine *Legirung* analysirt, aus welcher das Schwefelsäurereservoir der auf Luftverdünnung beruhenden Eisapparate von Carré besteht. Dieselbe besteht aus 95,07 p. c. Blei und 4,93 Antimon. (Arch. Pharm. **194**. 24.)

Henry E. Roscoe, Ueber *Wolframverbindungen*. *Wolframhexachlorid*, WCl_6, erhält man in reinem Zustande nur, wenn man jede Spur von Feuchtigkeit abhält. Man muss zu diesem Zwecke das Metall in einem Strome von vollkommen trocknem und luftfreiem Chlorgas erhitzen. Anderenfalls wird Oxychlorid gebildet und dies kann auf keine Weise von dem Hexachlorid getrennt werden. Das metallische Wolfram verbrennt im Chlorgase mit Flamme. Erhitzt man die Röhre, in welcher das Metall sich befindet, so entsteht ein Sublimat von dunkelvioletten opaken Krystallen von Hexachlorid, welche in grösseren Mengen zu einer dunkeln schwarzrothen Flüssigkeit zusammenfliessen. Gereinigt wird es durch wiederholte Destillation in überschüssigem Chlorgas und Rectification im Wasserstoffstrome. Die dunkelvioletten Krystalle decrepitiren beim Abkühlen und zerfallen zu einem krystallinischen Pulver. Vollkommen reines Hexachlorid erleidet selbst an feuchter Luft keine Veränderung; wenn es aber auch nur die geringste Spur von Oxychlorid enthält, so absorbirt es Feuchtigkeit, stösst Dämpfe von Salzsäure aus und färbt sich braun. Auch kaltes Wasser wirkt wenig auf die reine Verbindung ein; die unreine aber wird sofort zu grünem Oxyd zersetzt. Das Hexachlorid ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, aus welcher Lösung es in hexagonalen Tafeln krystallisirt. Mit heissem Wasser zersetzt es sich zu Wolframsäure, welche indess hartnäckig eine geringe Menge unzersetztes Chlorid zurückhält. Deshalb muss man es behufs der Analyse zu Metall reduciren und die dabei entwickelte Chlorwasserstoffsäure bestimmen. Vf. verfuhr folgendermaassen: Eine gewogene Menge Chlorid wurde in einem Porcellanschiffchen mit Wasser in ein Verbrennungsrohr gebracht, das eine Ende desselben mit einem Wasserstoffentwickelungsapparate und das andere Ende mit einer Vorlage verbunden, in welcher man die Salzsäure auffängt. Durch gelindes Erhitzen des vorderen Theiles der Röhre wurde das Chlorid in gelbes Oel umgewandelt. Hierauf erhitzte man stärker und reducirte letzteres zu metallischem Wolfram, welches man wog, während man die Salzsäure durch Silber bestimmte. Das Mittel von 6 Analysen ergab 46,49 W und 53,32 Cl (ber. 46,35 W und 53,65 Cl). Die genaue Bestimmung des Schmelzpunktes des Hexachlorids bereitet einige Schwierigkeiten, weil der Körper allmälig erweicht und überdies die geringste Spur einer Verunreinigung den Schmelzpunkt ungefähr auf 180° erniedrigt, welcher von anderen Beobachtern angegeben worden ist. Vf. erhielt als Mittel mehrerer Bestimmungen für den Schmelzpunkt 275° (corr.) und für den Erstarrungspunkt 270°. Der Siedepunkt ist 346,7° (corr.) bei 759,5 Millimtr. Die Dampfdichte wurde im Schwefeldampfe bei 440° und im Quecksilberdampfe bei 350° bestimmt. Im ersteren Falle erhielt man 167,8 und 169,7, im letzteren 190,7 und 191,2. Diese verschiedenen Resultate erklärt Vf. durch eine beginnende Dissociation und hat übrigens durch besondere Versuche bestätigt, dass sich das Hexachlorid bei höherer Temperatur leicht zersetzt. Die reine Substanz wurde in einem Strome von trockner Kohlensäure drei Stunden lang erhitzt, wobei eine continuirliche Entwickelung von freiem Chlor deutlich wahrgenommen werden konnte. Denn, sobald man den Gasstrom in eine Lösung von Jodkalium leitete, schied sich Jod ab. Das rückständige Chlorid wurde auf niedere Chloride durch Titriren mit Chamäleon geprüft (welches das durch die Einwirkung von Wasser aus dem Pentachlorid entstehende blaue Oxyd leicht in Wolframsäure oxydirt) und dabei in einem Falle 3 p. c., in einem sogar 24,6 p. c. Pentachlorid nachgewiesen. Letzteres giebt, in gleicher Weise behandelt, kein freies Chlor, zersetzt sich also in höherer Temperatur nicht. *Wolframpentachlorid*, WCl_5, entsteht, wenn man das Hexachlorid an einem Strome von Wasserstoffgas destillirt. Hält man die Temperatur etwas oberhalb des Siedep. des Hexachlorids, so geht die dunkelrothe Farbe der Dämpfe in Hellgelb über u. bald condensiren sich schwarze Tropfen oder lange glänzende schwarze Nadeln. Nach zwei- oder dreimaliger Destillation in Wasser-

stoff erhält man ein reines Product. Das Pentachlorid krystallisirt in langen schwarzen, glänzenden Nadeln. Schlägt es sich in Form eines feinen Pulvers nieder, so erscheint dies dunkelgrün und die gepulverten Krystalle nehmen ebenfalls eine dunkelgrüne, dem mangansauren Kali ähnliche Färbung an. Es ist ausserordentlich hygroskopisch. Die Krystalle bedecken sich an der Luft augenblicklich mit einem dunklen gelbgrünen Ueberzuge und geringere Mengen zerfliessen sehr rasch zu Tropfen. Die Krystalle decrepitiren nicht wie die des Hexachlorids. Mit grösseren Mengen Wasser giebt es eine olivengrüne Lösung, obgleich der grössere Theil des Chlorids in blaues Oxyd und Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird. Vf. erhielt im Mittel aus mehreren Analysen 50,90 W und 48,58 Cl (ber. 50,89 W und 49,11 Cl). Das Pentachlorid schmilzt vollständig bei 248° und erstarrt bei 242°, Siedepunkt 275,6 (corr.); Dampfdichte in Schwefeldampf bei 440° bestimmt 186,4, 186,5 und 185,7 (ber. 180,7). *Wolframtetachlorid*, WCl_4. Dies bildet den nicht flüchtigen Rückstand, welcher hinterbleibt, wenn man Hexachlorid im Wasserstoffstrome destillirt. Um es rein zu erhalten, destillirt man es bei niedriger Temperatur in einem Strome von trocknem Wasserstoff oder Kohlensäure. Es bildet ein lockeres, weiches, graubraunes Krystallpulver, ist sehr hygroskopisch, aber nicht so sehr als das Pentachlorid. Durch kaltes Wasser wird es theilweise zu braunem Oxyd und Chlorwasserstoffsäure zersetzt, wobei ebenfalls eine grünbraune Lösung entsteht wie beim Pentachlorid. Das Tetrachlorid wird beim Erhitzen in Pentachlorid umgewandelt. Ueber dem Schmelzpunkte des Zinks wird es zu metallischem Wolfram reducirt. Dieses setzt sich mitunter als eine schwarze zunderartige Masse, welche an der Luft verbrennt (gef. 57,52 W und 42,24 Cl, ber. 56,45 W und 43,55 Cl.) — *Wolframdichlorid*, WCl_2, entsteht in Form von hellgrauen Krusten durch Reduction des Hexachlorids bei hoher Temperatur. Am besten stellt man es aus dem Tetrachlorid durch Erhitzen in einem Zinkbade dar. Es ist ein nicht flüchtiges, lockeres, graues Pulver, ohne Glanz oder krystallinische Structur, verändert sich rasch und zersetzt sich mit Wasser in braunes Oxyd, wobei Wasserstoff entweicht. (Gef. 73,00 W und 26,35 Cl, ber. 72,15 W und 27,85 Cl). — Die Versuche zur Darstellung eines *Trichlorids*, WCl_3, oder eines Monochlorids, WCl. waren erfolglos. — *Wolframmonooxychlorid*, $WOCl_4$, und Wolframdioxychlorid, WO_2Cl_2, sind schon früher dargestellt und genauer untersucht worden; gleichwohl zieht Persoz ihre Existenz in Zweifel und Debray, welcher bei Bestimmung der Dampfdichte dieser Körper abnorme Zahlen erhielt, bekannte sich ausser Stande, diese Resultate zu erklären. Die glänzenden rubinrothen Nadeln des Monooxychlorids werden am besten erhalten, wenn man in einem Chlorstrome den Dampf eines Chlorides über erhitztes Oxyd oder Dioxychlorid leitet. Die Krystalle schmelzen bei 210,4° und erstarren bei 206,7°. Bei stärkerem Erhitzen siedet die Flüssigkeit bei 227,5° (corr.) und bildet einen rothen Dampf, der etwas heller ist als der des Hexachlorids. Durch wiederholte Destillation im Chlorstrome über Kohle geht es in Hexachlorid über. An der Luft überziehen sich die Krystalle mit einer gelben Schicht von Dioxychlorid. (Gef. 53,89 W und 41,11 Cl; ber. 53,80 W und 41,52 Cl.) Debray bestimmte die Dampfdichte dieses Körpers in Schwefeldampf und fand 148, während die Formel 171 verlangt. Vf. wiederholte jedoch diesen Versuch mehrmals und fand 171,3 und 171,7; im Quecksilberdampfe wurden erhalten 175,8 und 170,8, woraus sich ergiebt, dass die Dampfdichte des Monooxychlorids normal ist. Das Dioxychlorid wird am besten erhalten, wenn man Chlor über braunes Dioxyd leitet. Die Dampfdichte kann bei 440° nicht bestimmt werden, weil bei dieser Temperatur noch Flüssigkeit bleibt. Zusammensetzung gef. 64,11 W und 24,74 Cl; ber. 64,32 W und 24,31 Cl. (Chem. News **25**. 61.)

4. Organische Chemie.

J. Walz erhielt durch Einwirkung von *Schwefelammonium auf Chloralhydrat* verschiedene Reactionen und glaubt dieselben mittheilen zu sollen, weil sie möglichen Falls zur Prüfung des Chloralhydrats Anwendung finden könnten. Ein aus einer amerikanischen Fabrik bezogenes Product wurde in der 15—20fachen Menge Wassers gelöst, mit Ammoniak versetzt und dann mit einem Ueberschusse von Schwefelammonium behandelt. Die Flüssigkeit wurde rothbraun und ein reichlicher gelber Niederschlag bildete sich. Letzterer wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und bildete dann ein hellgelbes unfühlbares Pulver, welches beim Reiben im Achatmörser elektrisch wurde. Der Körper ist unlöslich in verdünnten Säuren, Alkalien und alkalischen Sulphiden, wenig löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl. Mit Alkohol gekocht scheint er eine theilweise Zersetzung zu erleiden, indem sich Schwefelkrystalle aus der Lösung abscheiden. In conc. Schwefelsäure löst er sich auf und wird durch Zusatz von Wasser unverändert wieder gefällt; durch conc. Salpetersäure wird er rasch oxydirt, wobei ein flüchtiges, sehr stechend riechendes und die Augen stark reizendes Oel entweicht. Beim Erhitzen im Porcellantiegel bildet sich ein dunkelgelbes Oel von sehr unangenehmem Geruche und eine glänzend schwarze poröse Kohle bleibt zurück. Der Körper scheint eine bestimmte chemische Verbindung zu sein. Nach der Meinung von O. Loew, welcher den Körper gesehen hat, scheint derselbe mit dem von ihm früher erhaltenen

Körper, dem Kohlenstoff-Sesquisulphid identisch zu sein. — Als ein anderes chemisch reines Chloralhydrat zu dieser Reaction verwendet wurde, waren die dabei auftretenden Erscheinungen ganz verschieden. Die Flüssigkeit wurde roth, dann rasch braun und dick und setzte innerhalb 24 Stunden oder länger eine klebrige, schmutzig braune Substanz ab. Als die Flüssigkeit bald nach dem Beginnen der Reaction mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert wurde, erhielt man einen graubraunen flockigen Niederschlag, der mit etwas Schwefel gemischt war. Dieser, über Schwefelsäure getrocknet, ist ein körniges Pulver und schwer zu reinigen. Die abfiltrirte salzsaure Flüssigkeit hat einen angenehmen Geruch und setzt beim Stehen eine orange oder schwarzgelbe Substanz ab. — Hiernach kann kein Zweifel obwalten, dass das zuerst untersuchte Chloralhydrat entweder verunreinigt oder durch Feuchtigkeit, Wärme oder Licht zersetzt war. (Chem. News **25**. 37.)

L. Dusart und **Ch. Bardy**, Ueber die Entstehung von *Methylamin aus Methylalkohol und Chlorammonium*. Lässt man beide Stoffe nach Berthelot's Angaben aufeinander einwirken, so erhält man immer nur sehr geringe Mengen von Methylamin. Wenn man hingegen Salzsäure hinzufügt, so geht die Reaction weit besser von Statten. Man bringt das Gemenge der drei Körper in eine Glasröhre, welche man zuschmilzt, setzt diese nebst etwas Methylalkohol (bestimmt, einen Gegendruck auf die Aussenwand der Glasröhre auszuüben) in einen Autoclaven und erhitzt das Ganze in einem Oelbade 30 Stunden lang auf 205—208°. Die Flüssigkeit erscheint hiernach in zwei Schichten getrennt: eine obere, welche aus Methyloxyd und Methylchlorür besteht und beim Oeffnen der Glasröhre entweicht, und eine untere, die ausser überschüssigem Ammoniak das salzsaure Methylamin enthält. (Vgl. unten die Versuche der Vff. über Phenol. (C. r. **74**. 189.)

Th. Barbier, Ueber die Entstehung von *Cymol* aus *Terpin*. Bekanntlich erhält man durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Campher chlorirte Producte, welche bei der Destillation unter Abgabe von Salzsäure Cymol geben. Gewisse Derivate des Terpentinöls geben unter ähnlichen Umständen gleichfalls diesen Kohlenwasserstoff oder eins seiner Isomeren. Vf. hat krystallisirtes Terpin $\Theta_{10}H_{20}\Theta_2 + H_2\Theta$ mit Brom in dem Verhältnisse von 1 Aeq. des ersteren auf 2 des letzteren behandelt. Es entstand ein halbflüssiges, leicht gelb gefärbtes bromirtes Product und ausserdem Wasser und Bromwasserstoffsäure in geringer Menge, welche von der Zersetzung des ersteren herrührt. Dieser bromirte Körper, welcher ein Bromderivat des Terpilenbromhydrats zu sein scheint, zerfällt bei der Destillation und giebt reichliche Mengen von Bromwasserstoff und einen Kohlenwasserstoff, den man durch Kali reinigt. Derselbe zeigt im reinen Zustande alle Eigenschaften des Cymols. Er bildet eine farblose sehr bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem citronenähnlichen Geruch, siedet bei 176—179°; spec. Gew. 0,864 bei 15°. Mit rauchender Salpetersäure löst er sich in der Kälte unter Gasentwicklung und Entstehung einer eigenthümlichen Nitroverbindung, die im Wasser unlöslich ist; mit concentrirter Schwefelsäure giebt er eine Sulphosäure, mit Brom Bromderivate etc. Die Analyse ergab 89,55 C und 10,45 H (ber. 89,54 C und 10,51 H). (C. r. **74**. 194.)

L. Dusart u. **Ch. Bardy**. Ueber die *Umwandlung von Phenol* in *Mono- und Diphenylamin*. Dieselbe gelingt leicht, wenn man Chlorammonium und Salzsäure auf Phenol einwirken lässt. In eine starke Glasröhre bringt man 185 Grm. Phenol, 50 Grm. Chlorammonium und 25 Grm. rauchende Salzsäure, schliesst vor der Lampe und setzt das Rohr in einen Autoclaven, dessen Boden man mit einer 4—5 Ctmtr. hohen Schicht von Phenol bedeckt, damit die Dämpfe desselben dem Drucke im Innern des Glasrohres entgegenwirken. Das Ganze setzt man dann in ein Oelbad und hält dessen Temperatur 30 Stunden lang auf 310—320°. Beim Oeffnen des Rohres entweicht kein Gas. Die Flüssigkeit wird von dem überschüssigen Salmiak getrennt, mit überschüssiger Kalilauge versetzt und destillirt. Das Destillationsproduct trennt sich in zwei Schichten, eine ölige von Phenylchlorür und eine wässrige, welche das Phenylamin enthält. Der Rückstand von der Destillation wird nach dem Erkalten auf ein Filter gebracht, auf welchem eine weisse krystallinische Substanz, fast reines Diphenylamin, zurückbleibt. Letzteres bildet der Menge nach das Hauptproduct der Reaction. Es findet hierbei ohne Zweifel zunächst Bildung von Phenylchlorür statt, dieses wirkt dann auf den Salmiak und giebt Phenylamin. Letzteres zersetzt sich mit einer neuen Menge Phenylchlorür zu Diphenylamin. (C. r. **74**. 188.)

David Howard, Ueber *Chinicin* und *Cinchonicin*. Vf. theilt mit, dass weitere Untersuchungen über das von ihm vor Kurzem (C.-Bl. 1871. 291) beschriebene „neue Alkaloid" aus der Chinarinde dargethan haben, dass dasselbe mit dem Chinicin Pasteur's identisch ist. Dies wurde durch eine sorgfältige Untersuchung und Vergleichung des Chinicins (sowohl aus Chinin als auch aus Chinidin bereitet) und seiner Salze festgestellt. Die Salze des Chinicins krystallisiren schwer, mit Ausnahme des Chloroplatinats, $\Theta_{20}H_{24}N_2\Theta_2,2HCl,PtCl_4$, des Oxalats $2(\Theta_{20}H_{24}N_2\Theta_2)\Theta_2H_2\Theta_4 + 9H_2\Theta$ und des sauren Tartrats. Das Cinchonicin und seine Salze, sowohl aus Cinchonin als auch aus Cinchonidin bereitet, kommen dem Chinicin und dessen Salzen sehr nahe. Das Alkaloid ist in Aether löslich und seine Salze sind im Allgemeinen löslicher als die entsprechenden des Chinicins. Das Chloroplatinat, $\Theta_{20}H_{24}N_2\Theta$,

$2HCl,PtCl_4$, das Oxalat $2(C_3H_{24}N_2O)C_2H_2O_4 + 7H_2O$ und das saure Tartrat krystallisiren gut. (Chem. N. **25**. 43.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

A. Trecul, Balard, Fremy, E. Blanchard sprechen über *Urzeugung, Gährung etc.* (C. r. **74**. 153. 161. 164. 167.)

C. v. Schroff, Ueber den wirksamen Bestandtheil des *Aconitum Lycoctonum*, über *Aconitum Napellus* und *Morson's Aconitin (Pseudoaconitin)*. (N. Rep. Phrm. **20**. 705.)

A. Tilden, Ueber den *krystallinischen Stoff aus der Barbadoes-Aloë*. Derselbe, von Smith Aloïn genannt und von Stenhouse analysirt, giebt mit Chlor ein krystallinisches Substitutionsproduct von der Formel $C_{17}H_{15}Cl_3O_7,3H_2O$, welches eine Temperatur von 120° erträgt, ohne sich zu sersetzen. Doch entweicht dabei $3H_2O$. Es ist in heissem Wasser etwas löslicher als die entsprechende Bromverbindung und krystallisirt aus der Lösung beim Abkühlen in langen, seideglänzenden gelben Nadeln; mit Salpetersäure und Silbernitrat giebt es Oxalsäure und Pikrinsäure, aber keine Chrysaminsäure, während das Aloïn selbst mit Salpetersäure ausser Oxalsäure und Pikrinsäure noch nahezu 40% Chrysaminsäure giebt. Da das Aloïn und seine Substitutionsproducte gewisse Analogien mit dem Orcin zeigen, so beabsichtigt Vf. das Verhalten beider genauer zu untersuchen. (Chem. N. **25**. 66.)

C. Dareste, Ueber die Existenz von *Stärkemehl in den Hoden*. (C. r. **74**. 130.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

G. vom Rath, Mineralogische Mittheilungen: Ueber *Humitkrystalle* von Nya Kopparberg; ein Fund von *Gadolinit* im Radauthale; über einen *Zwillingskrystall* von Zinkoxyd; *Eisenkies* von Chichiliane; über den *Astrakanit* (Simonyit) von Stassfurt; Zusammensetzung des Babingtonits von Herbornseelbach, nach **Jehn**; Zusammensetzung des *Euxenits* von Hitteroe, nach **Jehn**; ein zweiter *Perowskit*-Krystall vom Wildkreuzjoch; *Zinnstein* im grönländischen Kryolith. (Pogg. Ann. **144**. 563.)

E. H. Baumhauer, Ueber den *Meteorit von Tjabe* (Indien). Derselbe fiel am 9. Dec. 1869. 9 Stunden nach dem Falle war er noch so heiss, dass man ihn nicht mit den Händen berühren konnte. Des Gesammtgewicht betrug etwa 20 Kilogrm.; spec. Gew. 3,496; durch den Magnet abscheidbar 14 p. c., und spec. Gew. dieses Theils 6,8 bei 15°; Verhältniss von Nickel und Eisen in dem magnetischen Theile gleich 1 : 15; Zusammensetzung des kieselsäurehaltigen Theiles: Unlöslich in Salzsäure 50,14; Schwefeleisen 3,71; Kieselsäure 14,95; Magnesia 16,40; Eisenoxydul 12,01; Kalk 0,74; Natron mit einer Spur von Kali 0,32; Thonerde 0,22; Manganoxydul 0,30, Nickeloxydul Spur. Vf. giebt ausserdem noch eine Reihe von Beobachtungen, die er in Bezug auf die Analyse der Meteorite gemacht hat und eine Vergleichung der Zusammensetzung dieses Meteoriten und anderer, die in Europa gefallen und von verschiedenen Chemikern analysirt worden sind. (Chem. N. **25**. 58.)

7. Analytische Chemie.

C. Bullock, Ueber die *Empfindlichkeit des Lakmuspapiers*. Nach den Angaben, welche Fresenius in seiner qualitativen Analyse macht, erhält man Lakmuspapier von hoher Empfindlichkeit; um dieselbe zu prüfen, mischte Vf. je einen Tropfen einer 30procentigen Essigsäure mit verschiedenen Mengen Wassers und erhielt folgende Resultate: 4 Unzen Wasser: Farbenveränderung unmittelbar; 6 vollständig roth in 1/2 Min.; 10 am Rande in 1/4 Min. roth, vollständig roth in 1 Min.; 13 vollständig roth in 1 1/2 Min., roth bleibend beim Trocknen; 16 bildet die Grenze der Empfindlichkeit. Zur Prüfung von rothem Lakmus wurde 1 Gran wasserfreies kohlensaures Natron in verschiedenen Mengen Wassers gelöst. Die Resultate waren: 32 Unzen Wasser blau in 1 Min.; 56 blau in 3 Min.; 64 blau in 4 Min.; 80 blau in 7 Min.; 160 Unzen die Grenze der Empfindlichkeit. (Chem. N. **25**. 58.)

A. Houzeau, *Stickstoffbestimmung zur Schätzung des Werthes der Dünger*. (Ann. Chim. Phys. **25**. 469.)

M. Hock, Nachweisungs- und Bestimmungsmethoden des *Paraffins in Stearinkerzen*. Zur qualitativen Nachweisung, mit welcher man aber in den seltensten Fällen ausreichen wird, hat R. Wagner (Zeitschr. anal. Ch. **5**. 279) eine recht gute Methode angegeben, welche auch von Hoffmann (Chem. N. **16**. 78) als die zuverlässigste empfohlen wird. Die Methode beruht darauf, dass eine siedende Lösung von Paraffin in Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von neutralem Bleiacetate keinen Niederschlag giebt, dagegen sofort Trübung oder flockiger Niederschlag erscheint, falls dem Paraffin Stearinsäure beigemengt war. Wie aus dem Gesagten ersichtlich, ist diese Methode jedoch nur zur Nachweisung der Stearinsäure im Paraffin und nicht umgekehrt in Anwendung zu bringen. Zu einem besseren Resultate gelangt man, wenn man die Stearinsäure in Seife überzuführen sucht und das Paraffin mit einem Lösungsmittel extrahirt und so für sich bestimmt. Diese Methode kann aber mit

einem Male qualitativ und quantitativ zugleich ausgeführt werden. Man wägt sich einen Theil des zu untersuchenden Kerzenmateriales (am besten nie unter fünf Grammen) ab, und behandelt dies dann mit warmer Kalilauge von nicht allzuhoher Concentration. Die Stearinsäure wird nun mit dem ätzenden Alkali eine Seife geben, während das Paraffin, da es bekanntlich weder von starken Säuren noch Alkalien angegriffen wird, in der Flüssigkeit in kleinen geschmolzenen Kügelchen suspendirt ist, und sich nach und nach an der Oberfläche der Flüssigkeit vermöge seines geringeren specifischen Gewichtes als klar geflossene Masse ansammelt. Es würde nun die Idee naheliegen, die Paraffin-Schichte auf der Flüssigkeit erkalten zu lassen, und ähnlich wie bei der Bestimmung des Fettsäuregehaltes bei Seifen zu verfahren. Dem ist aber nicht so, da immer ein bedeutender Theil Paraffintröpfchen im Wasser suspendirt bleibt und so die Bestimmung unrichtig macht. Ein ähnliches Resultat erhält man, wenn die Flüssigkeit direct mit Aether oder einem anderen Lösungsmittel des Paraffins ausgeschüttelt wurde. Am besten gelangt man zum Ziele, wenn man die bei der Seifenerzeugung im Grossen verwendete Methode des Aussalzens in Anwendung bringt Die Kaliseife hat bekanntlich die Eigenschaft, in einer Chlornatrium- (Kochsalz-) Lösung unlöslich zu sein und in krümlich körnigen Massen aus ihrer Lösung heraus zu fallen. Hierbei hüllt sie die in der Flüssigkeit suspendirten Paraffintröpfchen vollständig ein und bringt sie so in eine der Extraction zugänglichere Form. Man bringt nun die feste Natronseife auf ein Filter und wäscht mit kaltem Wasser oder sehr verdünntem Weingeist aus. Hierbei geht, nachdem alle anhängende Kochsalzlösung verdrängt ist, die nunmehr gebildete Natronseife in Lösung, und die Paraffinkügelchen, welche von der Seife eingehüllt waren, kommen frei auf das Filter, welches nun bei einer Temperatur, die unter der des Schmelzpunktes des Paraffins, also bei circa 35—40°, liegt, getrocknet wird. Da die Paraffintröpfchen aber wieder Wasser und überschüssiges Alkali von der Verseifung der Stearinsäure her enthalten können, so würde eine directe Wägung am Filter zu einer Fehlerquelle führen. Man behandelt daher das Paraffin am Filter mit Aether, und verdampft, nachdem man mit dem Lösungsmittel gehörig nachgewaschen, den ätherischen Auszug in einer gewogenen Porzellan- oder Glasschale mit gehörigen Vorsichtsmaassregeln bei niederer Temperatur (die Lösung schäumt und spritzt sehr gerne) im Wasserbade. Das Gewicht des Abdampfrückstandes giebt dann den Gehalt an Paraffin an, während man die Stearinsäure aus der Differenz bestimmt. Diese Methode, welche mit Gemischen von bestimmter Zusammensetzung hinlänglich geprüft ist, giebt immer zuverlässige Resultate und ist daher denen, welche sich mit der Untersuchung solcher Gemische befassen müssen, bestens zu empfehlen. Die dabei erhaltenen Resultate sind stets durch Thatsachen zu bekräftigen und nie von Fabrications-Methoden und dem Ursprunge des Rohmateriales, wie specifische Gewicht- und Schmelzpunktbestimmungen abhängig. (Der Techniker 1872. 16.)

8. Technische Chemie.

James Martear, Ueber die Verluste beim Leblanc'schen *Sodaprocess.* Verluste kommen vor bei der Darstellung des Sulphates durch unzersetztes Kochsalz oder Abgänge beim Process selbst; ferner bei der Darstellung der rohen Soda durch unzersetztes Sulphat, durch Entstehung von Sulphid, Sulphit, Hyposulphit, Verflüchtigung, mechanischen Verlust und endlich beim Raffiniren der Rohsoda durch unvollkommene Lösung, durch secundäre Zersetzung, durch Bildung von Sulphiten etc., durch die Gegenwart von Eisen und die dadurch veranlasste Bildung eines Doppelsulphates von Eisen und Natrium. (Chem. N. **25.** 54.)

C. Haughton Gill, Ueber die *Zuckerfabrication und Raffinerie.* (Chem. N. **25.** 39. 52.)

Ueber einige chemische Vorgänge bei der Keimung von Pisum sativum,

von

Robert Sachsse.

Während des Keimprocesses stärkemehlhaltiger Samen wird bekanntlich eine gewisse Menge Kohlenstoff und Wasserstoff, zu Kohlensäure und Wasser verbrannt, ausgestossen. Als derjenige nähere Bestandtheil der Samen, der diese Producte liefert, muss vor allen Dingen die Stärke bezeichnet werden, wenigstens beobachtet man, dass vorzugsweise dieser Stoff gleichzeitig in bedeutenden Mengen verschwin-

det. Allerdings scheint es möglich, dass auch andere Bestandtheile des Samens, wie die Eiweissstoffe, während des Keimens Kohlensäure und Wasser liefern. Wären aber die aus dieser Quelle stammenden Mengen der ausgeathmeten Oxyde sehr bedeutend, so müsste entweder eine Anhäufung von procentisch an Stickstoff sehr reichen Verbindungen oder eine Ausstossung von Stickstoff während des Keimens beobachtet werden können. Beides ist aber nur in geringem Grade (Asparaginbildung) oder gar nicht der Fall. Dagegen bemerkt man bei allen Vorgängen in der Pflanze, die von einer lebhaften Stoffmetamorphose oder Wärmeerzeugung begleitet sind, ein rasches Verschwinden der Stärke. Somit stellt der Vf. die Frage auf, ob sich Beziehungen finden lassen zwischen dem Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, den der Samen beim Keimen verliert, und der dabei verschwundenen Stärke. Diese Hauptfrage theilt der Vf. in zwei. Er ermittelt: 1. In welchem Verhältniss die Mengen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff untereinander stehen, welche Erbsen während des Keimens bei Ausschluss von Licht verlieren. 2. In welchem Verhältnisse der während des Keimens von demselben Samen ausgeathmete Kohlenstoff zu der während derselben Zeit verschwundenen Stärke steht.

Die genannten beiden Fragen sucht der Vf. für die beiden ersten Perioden des Keimprocesses zu beantworten, die er folgendermaassen festsetzt: Als erste Periode wird die Zeit bezeichnet, in welcher der Same durch Wasseraufnahme aufquillt, und das hypocotyle Glied und die Hauptwurzel stark entwickelt (zusammen bis zu 2,5 Ctmtr.), während das erste Stengelglied sich noch zwischen den Cotyledonen befindet. Dieser Zustand wurde in 114 Stunden erreicht. Als zweite Periode ist die Zeit bezeichnet, in welcher das erste Stengelglied sich stark streckt und die erste Blattknospe in der Entfaltung begriffen ist, bei gleichzeitiger weiterer Verlängerung der Hauptwurzel und Entstehung von Nebenwurzeln erster Ordnung. Zeit 184 Stunden.

Zur Ermittelung der beim Keimen ausgeathmeten Kohlensäure liess Vf. genau bestimmte Gewichte von Samen unter einer Glocke keimen, durch die mittels eines Aspirators ein vollständig entkohlensäuerter Luftstrom hindurchgesaugt wurde. Die von den Samen ausgeathmete Kohlensäure wurde in Barytwasser aufgefangen, der kohlensaure Baryt unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln filtrirt und gewogen. Als Unterlage für die keimenden Samen diente ein Silberblech, das mit einer Anzahl Durchbohrungen versehen war, durch welche die keimenden Samen ihre Wurzeln in die darunter befindliche geringe Menge Wasser senken konnten. Die Wahl von Silber zu diesem Zwecke rechtfertigt sich dadurch, dass es sich durch Abspritzen mit destillirtem Wasser gut reinigen lässt. Es bleiben beim Einernten der gekeimten Samen leicht geringe Mengen organischer Substanz an der Unterlage haften, die sich auf diese Weise ebenfalls leicht sammeln lassen, was bei Anwendung des sonst bei derartigen Versuchen üblichen Tüll's nicht der Fall wäre.

Nach Ablauf der Versuchsperiode wurden die Samen von der Silberplatte abgenommen und in eine enge Röhre gebracht, die in einem Wasserbade erwärmt wurde, während kohlensäurefreier Wasserstoff hindurchströmte. Bei dieser Operation wurde noch eine gewisse Menge Kohlensäure entwickelt, die ebenfalls in Barytwasser aufgefangen und gewogen wurde. Sie ist in den nun folgenden Tabellen mit der Bezeichnung im Trockenapparat aufgeführt. Die sämmtlichen Flüssigkeiten, mit denen die Samen während des Keimens in Berührung gekommen waren (Quellwasser) wurden eingedampft. Die folgende Tabelle enthält die Resultate dieser Kohlensäurebestimmungen.

I. Periode.

1. Versuchsreihe.

Angewandt 27 Erbsen = 7,5705 Grm. = 6,5440 Trockensubstanz.

N. 44 St. Quell. 0,1430 $BaOCO_2$	= 0,0319 CO_2	= 16,1 CC	= 0,0087 C.
„ 24 „ 0,3193 „	= 0,0713 „	= 36,1 „	= 0,0194 „
„ 24 „ 0,4660 „	= 0,1041 „	= 52,6 „	= 0,0284 „
„ 22 „ 0,4430 „	= 0,0989 „	= 50,0 „	= 0,0270 „
Im Trockenapp. 0,3090 „	= 0,0690 „	= 34,9 „	= 0,0188 „
114 Stund. 1,6803 $BaOCO_2$	= 0,3752 CO_2	= 189,7 CC	= 0,1028 C.

2. Versuchsreihe.

Angewandt 27 Erbsen = 7,1270 Grm. = 6,1605 Trockensubstanz.

N.	43 St. Quell.	0,1290 $BaOCO_3$	= 0,0288 CO_2	= 14,5 CC	= 0,0078 C.
„	24 „	0,3080 „	= 0,0688 „	= 34,4 „	= 0,0188 „
„	24 „	0,4015 „	= 0,0896 „	= 45,3 „	= 0,0244 „
„	23 „	0,3870 „	= 0,0865 „	= 43,7 „	= 0,0236 „
Im Trockenapp.		0,2550 „	= 0,0569 „	= 28,7 „	= 0,0155 „
114 Stund.		1,4805 $BaOCO_3$	= 0,3306 CO_2	= 166,6 CC	= 0,0901 C.

3. Versuchsreihe.

Angewandt 27 Erbsen = 7,1642 Grm. = 6,1928 Trockensubstanz

N.	42 St. Quell.	0,1200 $BaOCO_3$	= 0,0268 CO_2	= 13,5 CC	= 0,0073 C.
„	24 „	0,2805 „	= 0,0626 „	= 31,6 „	= 0,0171 „
„	24 „	0,4735 „	= 0,1057 „	= 53,4 „	= 0,0288 „
„	24 „	0,4910 „	= 0,1096 „	= 55,4 „	= 0,0299 „
Im Trockenapp.		0,2875 „	= 0,0642 „	= 32,4 „	= 0,0175 „
114 Stund.		1,6525 $BaOCO_3$	= 0,3689 CO_2	= 186,3 CC	= 0,1006 C.

II. Periode.

4. Versuchsreihe.

Angewandt 27 Erbsen = 6,7397 Grm. = 5,8258 Trockensubstanz.

N.	46 St. Quell.	0,1912 $BaOCO_3$	= 0,0426 CO_2	= 21,5 CC	= 0,0116 C.
„	24 „	0,2580 „	= 0,0576 „	= 29,1 „	= 0,0157 „
„	24 „	0,4935 „	= 0,1102 „	= 55,7 „	= 0,0300 „
„	20 „	0,3310 „	= 0,0739 „	= 37,4 „	= 0,0201 „
„	24 „	0,4110 „	= 0,0915 „	= 46,3 „	= 0,0249 „
„	10 „	0,1795 „	= 0,0401 „	= 20,3 „	= 0,0109 „
„	38 „	0,8085 „	= 0,1806 „	= 91,3 „	= 0,0493 „
Im Trockenapp.		0,3510 „	= 0,0784 „	= 39,6 „	= 0,0214 „
186 Stund.		3,0237 $BaOCO_3$	= 0,6749 CO_2	= 341,2 CC	= 0,1839 C.

5. Versuchsreihe.

Angewandt 27 Erbsen = 7,0745 Grm. = 6,1152 Trockensubstanz.

N.	44 St. Quell.	0,1795 $BaOCO_3$	= 0,0400 CO_2	= 20,2 CC	= 0,0109 C.
„	24 „	0,2953 „	= 0,0659 „	= 33,3 „	= 0,0179 „
„	24 „	0,5555 „	= 0,1240 „	= 62,7 „	= 0,0338 „
„	24 „	0,4805 „	= 0,1073 „	= 54,3 „	= 0,0293 „
„	24 „	0,4585 „	= 0,1024 „	= 51,8 „	= 0,0279 „
„	24 „	0,4575 „	= 0,1022 „	= 51,7 „	= 0,0279 „
„	20 „	0,4215 „	= 0,0941 „	= 47,6 „	= 0,0257 „
Im Trockenapp.		0,3720 „	= 0,0831 „	= 42,0 „	= 0,0227 „
184 Stund.		3,2203 $BaOCO_3$	= 0,7190 CO_2	= 363,6 CC	= 0,1961 C.

6. Versuchsreihe.

Angewandt 27 Erbsen = 7,4190 Grm. = 6,4130 Trockensubstanz.

N.	43 St. Quell.	0,1510 $BaOCO_3$	= 0,0337 CO_2	= 17,0 CC	= 0,0092 C.
„	24 „	0,2825 „	= 0,0631 „	= 31,9 „	= 0,0172 „
„	24 „	0,4940 „	= 0,1103 „	= 55,7 „	= 0,0301 „
„	24 „	0,5510 „	= 0,1230 „	= 62,2 „	= 0,0336 „
„	24 „	0,5530 „	= 0,1235 „	= 62,4 „	= 0,0337 „
„	22,5 „	0,5575 „	= 0,1245 „	= 62,9 „	= 0,0339 „
„	22,5 „	0,5415 „	= 0,1209 „	= 61,1 „	= 0,0329 „
Im Trockenapp.		0,5430 „	= 0,1213 „	= 61,3 „	= 0,0331 „
184 Stund.		3,6735 $BaOCO_3$	= 0,8203 CO_2	= 414,5 CC	= 0,2237 C.

Die Fehler, die auf diese Resultate Einfluss haben können, sind zweierlei Art. Es wird etwas zu viel kohlensaurer Baryt gefunden werden, 1. weil beim Filtriren die Kohlensäure der Atmosphäre nicht ganz abgehalten werden kann, 2. weil gewöhnliches Filtrirpapier aus Barytwasser immer etwas Baryt niederschlägt, der sich durch Auswaschen nicht entfernen lässt, und 3. weil die Glocke, unter

welcher die Samen keimen, beim Anfang des Versuchs mit gewöhnlicher also kohlensäurehaltiger Luft gefüllt ist. Es wird andererseits ein Verlust an ausgeathmeter Kohlensäure stattfinden, 1. weil unter der Glocke bei Beendigung des Versuchs etwas aus den Samen stammende Kohlensäure zurückbleibt und 2. weil das im Apparat befindliche Wasser Kohlensäure absorbirt. Die Versuche, die der Vf. über den Einfluss dieser Fehler angestellt hat, zeigen, dass sich beide Arten ziemlich compensiren, doch so, dass die Hauptresultate eher zu gering als zu hoch ausgefallen sein mögen.

Nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung im Trockenapparate wurde die Bestimmung der nach dem Keimen zurückbleibenden Trockensubstanz ausgeführt. Es bot dies insofern einige Schwierigkeiten, weil wegen der ungleichmässigen Beschaffenheit der Samen in Bezug auf Feuchtigkeit eine Trockensubstanzbestimmung in einem aliquoten Theile als Grundlage für die Berechnung im Ganzen nicht die geringste Sicherheit gehabt haben würde. Es wäre vielleicht möglich gewesen, durch sehr lange fortgesetztes Trocknen der unzerkleinerten Samenkörner die gewünschte gleichmässige Beschaffenheit herbeizuführen und dann an einem abgewogenen fein pulverisirten Theile die Trockensubstanzbestimmung auszuführen. Diesem Verfahren stand die ausserordentliche Hygroskopicität der trocknen gekeimten Samen entgegen, vermöge deren sie beim Pulvern Wasser angezogen, und somit also das ursprüngliche Verhältniss zwischen Trockensubstanz und Wasser verändert haben würden. Unter solchen Umständen war es nothwendig, möglichst das ganze Gewicht der gekeimten Samen zur Trockensubstanzbestimmung zu verwenden. Die nach dem Aufhören der Kohlensäureentwicklung im Trockenapparate befindlichen noch feuchten Samen wurden in eine Reibschaale geschüttet, dort mit Vermeidung von Verlusten zu einem Brei zerquetscht, dann in einen Porcellantiegel übergeführt, dessen Gewicht, ebenso wie das eines darin befindlichen Glasstabes bestimmt worden war. Hierzu kamen mit Hülfe von etwas Wasser die früher erwähnten Verdampfungsrückstände, sowie die geringen Mengen organischer Substanz die an der Reibschaale oder im Trockenrohre haften geblieben waren. Die ganze Masse wurde nun auf dem Wasserbade bei niederer Temperatur so weit eingetrocknet, bis sie wieder hart erschien. Hierauf liess man dieselbe unter öfterem Umrühren mit dem mitgewogenen Glasstabe lose bedeckt an der Luft stehen, und bestimmte von Zeit zu Zeit das Gewicht, bis die Resultate zweier, längere Zeit auseinanderliegender Wägungen nicht mehr erheblich von einander differirten. Dann wurde die ganze Masse in einer Reibschaale schnell fein gerieben und in zwei Portionen getheilt, die im Wasserstoffstrome bis zum constanten Gewichte getrocknet wurden.

Die folgende Tabelle giebt an: 1. Die Menge Kohlenstoff, welche 100 Grm. Erbsentrockensubstanz beim Keimen als Kohlensäure verlieren, 2. die Menge der hierbei zurückbleibenden Trockensubstanz, 3. die Summe der letzteren und des ausgeathmeten Kohlenstoffs, 4. die Differenz, welche zwischen den unter 3 aufgeführten Werthen und 100 besteht.

I. Periode, Dauer des Versuchs 114 Stunden.

	1	2	3	4
1. Versuchsreihe.	1,56	95,41	96,97	3,03
2. „	1,46	95,27	96,73	3,27
3. „	1,62	95,09	96,71	3,29
Mittel	1,55	95,26	96,80	3,20

II. Periode, Dauer des Versuchs 186 Stunden.

	1	2	3	4
4. Versuchsreihe.	3,15	91,38	94,53	5,47
5. „	3,20	91,77	94,97	5,03
6. „	3,48	91,51	94,99	5,01
Mittel	3,28	91,55	94,83	5,17

Die in vorstehender Tabelle unter 4 aufgeführten Werthe stellen den Verlust dar, den der Same beim Keimen noch abgesehen von dem Kohlenstoffe erleidet. Es fragt sich zunächst, aus was dieser Verlust besteht. Dass er nicht besteht aus Kohlenwasserstoffen, Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff etc. geht aus übereinstimmenden älteren und neueren Versuchen hervor. Etwas weniger sicher ist dies bezüglich des

Stickstoffs, dessen Austreten beim Keimen von verschiedenen Beobachtern angegeben worden ist. Die Versuche des Vfs. zeigen indess, dass in diesem Falle von einer Berücksichtigung eines Stickstoffverlustes, wenn derselbe überhaupt eintritt, abgesehen werden kann.

Es enthält nämlich ungekeimte Erbsentrockensubstanz 3,80—3,81—3,83 p. c. N, Trockensubstanz gekeimter Erbsen von Periode II 4,14—4,06 p. c. N, während sie 4,16 p. c. enthalten sollte unter der Voraussetzung, dass absolut kein Stickstoff verloren gegangen wäre.

Somit kann an dem in Rede stehenden Verluste nur betheiligt sein Wasserstoff und Sauerstoff. Dass letzterer aus dem Samen tritt, lässt sich direct nur in den allerersten Stadien der Keimung nachweisen, da die Bedingung hierfür, Abwesenheit des atmosphärischen Sauerstoffs, später die Keimung unterdrückt. Als Vf. Samen in einer mit Wasser gefüllten Röhre quellen liess, beobachtete er beim Erwärmen der Röhre unter fortwährendem Durchleiten von reinem Wasserstoff eine geringe Kohlensäureentwicklung.

Das weitere Verhalten des Sauerstoffs und Wasserstoffs lässt sich nur mit Hülfe der Elementaranalyse feststellen.

Die hierzu nothwendigen gekeimten Samen wurden mit äusserster Sorgfalt gezogen und ausgewählt, um nur ganz gleichmässig ausgebildetes Material zur Verbrennung kommen zu lassen. Letztere geschah im Platinschiffchen im Sauerstoffstrome mit gekörntem chromsauren Blei und vorgelegtem Silberblech. Die Verbrennungen ergaben:

a. Ungekeimte Erbsen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	Mittel
C	46,37	46,25	46,52	46,06	46,37	46,55	46,14	46,02	46,28
H	6,31	6,37	6,36	6,34	6,35	6,42	6,35	6,34	6,34

b. Gekeimte Samen I. Periode.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	Mittel
C	46,06	46.13	46,29	46,14	46,54	46,07	46,49	46,02	46,54	46,25
H	6,39	6,37	6,37	6,40	6,41	6,39	6,37	6,34	—	6,38

c. Gekeimte Samen II. Periode.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	Mittel
C	46,16	46,53	46,27	46,63	46,54	46,37	46,49	46,35	46,40	46,41
H	6,27	6,30	6,23	6,30	6,28	6,30	6,30	6,26	—	6,28

Zur Kenntniss der Menge des im Samen befindlichen Sauerstoffs ist nach diesem nur noch die Bestimmung der Aschenbestandtheile nothwendig. Da der Same während des Keimens unter den früher beschriebenen Verhältnissen nichts von seinen Aschenbestandtheilen verliert, so genügt deren Bestimmung in dem ungekeimten Samen. Die Analysen wurden nach Arendt's Verfahren ausgeführt und die Resultate auf sauerstofffreie Metalle und Metalloïde berechnet. Die Gesammtsumme derselben betrug in 100 Thln. ungekeimter Erbsentrockensubstanz 3,048 Grm.

Auffallend ist die vom Vf. in Erbsen gef. Schwefelmenge, dieselbe betrug 1,24—1,24—1,16 p. c. Bei der dritten der angeführten Bestimmungen wurde der schwefelsaure Baryt schliesslich noch einmal mit Soda geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgekocht und die Schwefelsäure nochmals mit Chlorbarium gefällt. Der schwefelsaure Baryt der beiden ersten Bestimmungen wurde nur mit Salzsäure gut ausgekocht. Von der vollkommenen Reinheit der zu diesen Bestimmungen nothwendigen Reagentien hat sich der Vf. auf das Sorgfältigste überzeugt.

Aus dem Mittgetheilten ergiebt sich nun die folgende Tabelle, welche die elementare Zusammensetzung ungekeimter und gekeimter Erbsen giebt.

Die mit * bezeichneten Zahlen sind nicht direct gefunden, sondern mit Zugrundelegung der früher für die rückständige Trockensubstanz nach der 1. und 2. Periode (95,26 u. 91,55 p. c.) gefundenen Zahlen berechnet und zwar unter der Voraussetzung, dass das ursprünglich von diesen Stoffen in den Samen vorhandene Capital während des Keimens ungeschmälert erhalten worden sei. Es enthielten:

	Ungekeimte Erbsen	I. Periode	II. Periode
Kohlenstoff	46,280	46,25	46,41
Wasserstoff	6,340	6,38	6,28
Stickstoff	3,815	4,00*	4,10
Sauerstoff	40,517	40,18	39,89
Aschenbestandtheile	3,048	3,19*	3,32*
	100,000	100,00	100,00

Da nun, wie angegeben, durch directe Versuche bekannt worden ist, dass 100 Gewichtsthle. Erbsentrockensubstanz während des Keimens 1,55 beziehentlich 3,28 Thle. Kohlenstoff verlieren, so kann man daraus und aus der vorstehenden Tabelle die Trockensubstanz berechnen. Man kann fragen, wie viel müssen 100 Gewichtsthle. Erbsentrockensubstanz, die ursprünglich 46,28 Thle. Kohlenstoff enthalten und während des Keimens die obengenannten Mengen Kohlenstoff verlieren, Trockensubstanz hinterlassen, wenn letztere 46,25 beziehentlich 46,41 p. c. Kohlenstoff enthält. Diese Rechnung verlangt, dass bis zur ersten Periode 96,71 p. c., bis zur zweiten Periode 92,65 p. c. Trockensubstanz zurückgeblieben sein müssen, während direct 95,26 und 91,55 p. c. gefunden worden sind.

Diese allerdings ziemlich bedeutenden Differenzen zwischen den auf beiden Wegen gefundenen Werthen der rückständigen Trockensubstanz erklären sich durch die mannigfachen Umwege, die zu ihrer Feststellung geführt haben. Etwas günstiger noch wird das Verhältniss, wenn man berücksichtigt, was Vf. über die auf die Bestimmungen der ausgeathmeten Kohlensäure influirenden Fehler festgestellt hat. Hiernach müssen diese Bestimmungen eher etwas zu niedrig als zu hoch ausgefallen sein. Man erhält mit Berücksichtigung aller anbringbaren Correcturen statt 1,55 und 3,28 die Zahlen 1,61 und 3,34 für den von 100 Grm. Trockensubstanz ausgeathmeten Kohlenstoff. Diese Zahlen führen endlich in Verbindung mit den Elementaranalysen zu einem Werthe der zurückgelassenen Trockensubstanz von 96,58 p. c. für die 1. Periode und 92,54 p. c. für die 2. Periode, die der Vf. kurz die corrigirten Trockensubstanzen nennt.

Vf. berechnet nun, wie viel gekeimte Erbsen von der mitgetheilten elementaren Zusammensetzung Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff verloren haben, erstlich wenn man der Rechnung die thatsächlich gefundenen Werthe für die rückständigen Trockensubstanzen von 95,26 und 91,55 p. c. zu Grunde legt. In der Tabelle bedeuten I die Verluste bis zum Ende der ersten Periode, II die bis zum Ende der zweiten Periode, III die Differenz von I—II, also die Verluste während der zweiten Periode.

	I	II	III
Kohlenstoff	1,55 Gr.	3,28 Gr.	1,73 Gr.
Wasserstoff	0,26 Gr.	0,59 Gr.	0,33 Gr.
Sauerstoff	2,24 Gr.	4,00 Gr.	1,76 Gr.

Zweitens wird berechnet, wie viel 100 Grm. Erbsen-Trockensubstanz Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bis zur Vollendung der ersten Periode (I), bis zur Vollendung der zweiten Periode (II) und während der zweiten Periode (III) verlieren, wenn man der Rechnung die corrigirten Werthe für die nach dem Keimen rückständige Trockensubstanz, 96,58 und 92,54 p. c. unterlegt:

	I	II	III
Kohlenstoff	1,61 Gr.	3,34 Gr.	1,73 Gr.
Wasserstoff	0,18 Gr.	0,53 Gr.	0,35 Gr.
Sauerstoff	1,71 Gr.	3,60 Gr.	1,89 Gr.

Die atomistischen Verhältnisse, in welchen die Gewichtsmengen der eben mitgetheilten ersten Tabelle unter einander stehen, sind: $C_1H_1O_{1,07}$ für die erste Periode und $C_1H_{1,14}O_{0,76}$ für die zweite Periode, während die Verhältnisse zwischen den Werthen der zweiten corrigirten Tabelle $C_1H_{0,67}O_{0,79}$ für die erste Periode und $C_1H_{1,2}O_{0,79}$ für die zweite Periode sind. Hiernach stehen die von keimenden Erbsen während der beiden ersten Perioden ausgegebenen Mengen Kohlenstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse von 10 : 8.

Auf diese Weise erledigt sich die erste der Eingangs aufgestellten Fragen. Die

zweite derselben: In welchem Verhältnisse steht der während des Keimens ausgeathmete Kohlenstoff zu der gleichzeitig verschwundenen Stärke, machte die Bestimmung der näheren Bestandtheile der Samen nothwendig. Die folgende Tabelle giebt die Mittelzahlen aus zum Theil sehr vielen Bestimmungen.

Es enthalten:

	Ungekeimte Erbsen	1. Periode	2. Periode
Fett	2,27	2,32	2,20
Dextrin	6,50	5,21	5,85
Zucker	0,00	0,00	0,00
Stärke	42,11	39,12	35,66
Stärke*	0,33	0,38	0,47
Cellulose	7,13	8,15	8,76
Unbest. Stoffe	13,76	15,91	17,01
Proteïnstoffe	23,84	24,69	25,62
Asche	4,08	4,28	4,45
	100,00	100,00	100,00

Aus diesen procentischen Werthen berechnen sich nun die absoluten Verluste beziehentlich Zunahmen, welche die einzelnen Stoffe während der Keimung erleiden, verschieden, je nachdem man zur Rechnung die thatsächlich beobachteten oder die corrigirten Trockensubstanzen benutzt. Im ersteren Falle erhält man die folgende Tabelle:

	100 Grm. ungekeimte Erbsentrockensubstanz enthalt.	Die nach Periode 1 rückst. 95,26 Grm. enthalt.	Differenz von Col. 1—2	Die nach Periode 2 rückst. 91,56 Grm. enthalt.	Differenz von Col. 2—4
Fett	2,27	2,21	—0,06	2,01	—0,20
Dextrin	6,50	4,96	—1,54	5,36	+0,40
Stärke	42,11	37,26	—4,85	32,65	—4,61
Stärke*	0,33	0,31	—0,02	0,43	+0,12
Cellulose	7,13	7,76	+0,63	8,02	+0,26
Unbest. Stoffe	13,76	14,86	+1,10	15,57	+0,71
Proteïnstoffe	23,84	23,84	0,00	23,46	—0,38
Asche	4,08	4,08	0,00	4,08	0,00
	100,00	95,26	4,74	91,56	3,69

Während im zweiten natürlich etwas andere Grössen erhalten werden, nämlich:

	100 Grm. ungekeimte Erbsentrockensubstanz enthalt.	Die nach Periode 1 rückst. 96,58 Grm. enthalt.	Differenz von Col. 1—2	Die nach Periode 3 rückst. 92—54 Grm. enthalt.	Differenz von Col. 2—4
Fett	2,27	2,24	—0,03	2,03	—0,21
Dextrin	6,50	5,03	—1,47	5,41	+0,38
Stärke	42,11	37,78	—4,33	33,00	—4,78
Stärke*	0,33	0,32	—0,01	0,43	+0,11
Cellulose	7,13	7,87	+0,74	8,10	+0,23
Unbest. Stoffe	13,76	15,36	+1,60	15,74	+0,38
Proteïnstoffe	23,84	23,84	0,00	23,71	—0,13
Asche	4,08	4,08	0,00	4,08	0,00
	100,00	96,52	3,50	92,50	4,02

Die in beiden Tabellen in Columnen 3 und 5 befindlichen, mit einem Vorzeichen behafteten Zahlen drücken die Verluste oder Gewinne der einzelnen Stoffe aus.

In welchem Verhältnisse steht nun die verschwundene Stärke zu dem gleichzeitig ausgeathmeten Kohlenstoffe?

Betrachtet man zunächst die Werthe der ersten der oben aufgeführten Tabellen und addirt man die dort, Columne 3 und 5 für Stärke und Stärke* angegebenen Zahlen, so ergiebt sich, dass während der 1. Periode 4,87 Grm. Stärke, während der 2. Periode 4,49 Grm. Stärke als solche in dem Samen verschwinden und in andere Verbindungen übergeführt worden sind. Nun enthalten 4,87 Grm.

---

* Bezüglich dessen, was Vf. unter Stärke mit einem * bezeichnet versteht, müssen wir auf das Original Cap. 3, 1 verweisen.

Stärke nach der Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$ 2,16 Grm. C, und 4,49 Grm. Starke 1,99 Grm. C, während nach dem früher Mittgetheilten ausgeathmet worden sind 1,55 Grm. während der ersten Periode und 1,73 Grm. während der zweiten Periode. Es verhalten sich aber 2,16 Grm. C: 1,55 Grm. = C_{12}: $C_{8,61}$ und 1,99 Grm. C: 1,73 Grm. = C_{12} : $C_{10,43}$. Diese Verhältnisse sind die reinen Ergebnisse der Versuche. Sieht man nun zu, in welcher Weise sie sich ändern, wenn man die in der 2. Tabelle mit Benutzung der corrigirten Trockensubstanzen gefundenen Zahlen in Vergleich zieht mit den corrigirten Werthen des ausgeathmeten Kohlenstoffs. Nach der zweiten Tabelle sind, wenn wieder die für Stärke und Stärke* dort gegebenen Zahlen addirt werden, während der 1. Periode 4,34 Grm., während der 2. Periode 4,67 Grm. Stärke verschwunden. Diese Stärkemengen enthalten 1,63 beziehentlich 2,09 Grm. C, während die corrigirten Werthe des ausgeathmeten Kohlenstoffs 1,61 und 1,73 betragen. Es verhalten sich aber 1,93 Grm. C : 1,61 Grm. = C_{12} : $C_{10,01}$ und 2,09 Grm. C : 1,73 Grm. = C_{12} : $C_{9,95}$.

Als Antwort auf die aufgestellten Fragen ergiebt sich also, dass das Verhältniss zwischen dem ausgeathmeten Kohlenstoffe und Sauerstoffe einerseits und zwischen dem Kohlenstoffe und der verschwundenen Stärke andererseits während der beiden ersten Stadien des Keimprocesses ein constantes ist, von der Beschaffenheit 1. dass auf 12 At. C, die während dieser Zeit aus ihrer Verbindung als Stärke in andere Verbindungen übergehen, 10 At. C als Kohlensäure ausgeathmet werden, und 2. dass auf diese 10 At. C während derselben Zeit 8 At. O ausgeathmet werden.

Macht man die Annahme, dass der austretende C und O zum grössten Theile, wenn nicht ganz und gar aus der Stärke stammt, und lässt man den H, für den sich kein constantes Verhältniss ergeben hat, dahingestellt, so könnte man die während der beiden ersten Perioden der Keimung stattfindende Zersetzung der Stärke durch die Gleichung $C_{12}H_{10}O_{10} = C_{10} + O_8 + H_{10-x} + C_2H_xO_2$ ausdrücken, deren letztes Glied auf der rechten Seite in dem Samen verbleiben und zur Bildung anderer Verbindungen verwandt werden würde. Vf. spricht die Möglichkeit aus, dass dieses Glied als Aldehyd (Methylaldehyd) anzusehen sein dürfte, dessen nahe Beziehungen zu zuckerartigen Substanzen bereits länger bekannt sind. Hiernach könnte das Stärkemolekül, sobald es sich im Protoplasma auflöst in mehrere Moleküle $C_2H_2O_2$ oder ein Polymeres derselben zerfallen, die zum Theil verbrannt würden, zum anderen Theil in dem Zellinhalte Condensationen erführen, die sie befähigten, bald als Zucker, bald als Cellulose, bald wieder als Stärke aufzutreten. Dass die Cellulose sich nicht direct aus Stärke oder Zucker bildet, dafür spricht der Umstand, dass gerade in den jüngsten, in lebhaftester Theilung begriffenen Zellen diese beiden Stoffe mikroskopisch nicht nachzuweisen sind.

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Entwickelung von Pilzen im Wasser, von Frankland. Vf. macht auf die Unentbehrlichkeit der Phosphorsäure für die Entwickelung von Pilzen in mit organischen Substanzen verunreinigtem Wasser aufmerksam. Zusatz von Zuckerwasser zu solchen Wässern genügt deshalb nicht in allen Fällen, um Pilzentwickelung hervorzurufen (vergl. Heisch, C.-Bl. 1870. p. 692), Filtriren durch gut gelüftete Kohlenfilter hält zwar die Pilzkeime zurück, versorgt aber andererseits das Wasser mit geringen Mengen von Phosphorsäure, so dass die nach dem Filtriren aus der Luft in das Wasser gelangenden Keime alle Bedingungen zu einer lebhaften Vegetation erfüllt finden. (Chem. N. **23**. 67.)

Ueber Antimonoxychloride, von William Carleton Williams. Erwärmt man ein Molekül Antimonsäure mit 3 Molekülen Antimonsuperchlorid in einer zugeschmolzenen Röhre auf 140°C., so erhält man zwei krystallinische Oxychloride. Das eine, welches sich in grösserer Menge bildet, schmilzt bei 85°C. und hat die Formel $Sb_3Cl_{13}O$. Das andere schmilzt bei 97,5°C. und ist $Sb_3Cl_7O_4$. Zu diesen Versuchen muss man die durch Zersetzung des Superchlorids mit Wasser erhaltene Antimonsäure anwenden. Erhitzt man die durch Salpetersäure und metallisches Antimon erhaltene Antimonsäure mit Antimonsuperchlorid in derselben Weise, so bildet sich kein Oxychlorid. (Chem. News **24**. Nr. 624.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 10. **Chemisches Central-Blatt.** 6. März 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Kleine Mittheilungen. — Techn. Notizen. — Anzeiger.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

E. Edlund, Untersuchungen über die *elektromotorische Kraft* durch Berührung der Metalle und über die Modificationen derselben durch Wärme. (Philosoph. Magaz. [4] **43**. 81.)

Henry Wilde, Ueber den Einfluss von *Gas- und Wasserleitungsröhren* auf die Richtung des *Blitzstrahles*. (Phil. Magaz. [4] **43**. 115.)

G. M. Seabroke, Ueber das *Spectrum des Wasserstoffes bei niedrigem Druck*. (Phil. Magaz. [4] **43**. 155.)

3. Anorganische Chemie.

A. Michaelis, Ueber *Phosphorbromchlorid*. Diese Verbindung, welche nach Wichelhaus direct durch Vereinigung von Brom mit Phosphorchlorür entsteht, ist nicht nur bei starker Kälte, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur ein völlig stabiler Körper, der in seinem Aussehen dem Phosphorsuperbromid ähnlich ist. Die Vereinigung von Brom mit Phosphorchlorür geht nur viel langsamer vor sich, als dies bei der Vereinigung dieses Körpers mit Chlor der Fall ist. Das Phosphorbromchlorid ist eine gelbrothe, dem Phosphorsuperbromid ähnliche Masse, welche sich schon bei 35° in Phosphorchlorür und Brom trennt. Unterhalb dieser Temperatur tritt aber sofort wieder Vereinigung ein. Auch wenn man zu dem überschüssigen Phosphorchlorür, welches man bei der Bildung von PCl_3Br_2 von dieser Verbindung ablaufen lässt, Brom hinzufügt, tritt sofort Vereinigung ein, wahrscheinlich weil das Chlorid aufgelöstes Phosphorchlorbromid enthält. Mit Wasser und Säuren zersetzt es sich ebenso wie ein Gemenge von Phosphorchlorür und Brom, von dem Geuther und Vf. (C.-Bl. 1871. 722) nachgewiesen haben, dass es sich mit Wasser nach der Gleichung: $3PCl_3Br_2 + 3(\Theta H_2) = 2P\Theta Cl_3 + P\Theta Br_3 + 3ClH + 3BrH$ umsetzt. Die langsame Bildung des Phosphorbromchlorids aus Phosphorchlorür und Brom scheint dafür zu sprechen, dass es keine molekulare Addition ist, da diese meist sofort vor sich gehen, während schwache Affinitäten in vielen Fällen zu ihrer Aeusserung Zeit bedürfen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 9.)

A. Michaelis, Ueber die *Zersetzung des Phosphorsulphobromids durch Wasser und Alkohol*. Vf. hat in einer früheren Mittheilung (C.-Bl. 1871. 721) angegeben, dass sich Phosphorsulphobromid durch Wasser in Bromwasserstoff, freien Schwefel, Schwefelwasserstoff, phosphorige Säure und Phosphorsäure zersetzt, während, wie er später fand, dasselbe mit Alkohol sich einfach so umsetzt, dass das Brom gegen Aethoxyl ausgetauscht wird und das schon von Carius dargestellte *monosulphophosphorsaure Aethyl*, $PS.3(\Theta C_2H_5)$, entsteht. Er hat jene Reaction quantitativ untersucht und gefunden, dass nur 28,01 p. c. des Phosphorsulphobromids in Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure und 71,99 p. c., d. h. das 2½ (genau 2,57) fache in Schwefel und phosphorige Säure zersetzt waren. Um Aufschluss hierüber zu erlangen, untersuchte er nun das Product der Einwirkung von Natronlauge auf Phosphorsulphochlorid, das von Wurtz zuerst dargestellte *sulphoxyphosphorsaure Natron*, $PS\,3(Na\Theta)$. Wurtz giebt an, dass, wenn man aus dem sulphoxyphosphorsauren Natron

durch Säuren die freie Sulphoxyphosphorsäure abscheiden wolle, diese sofort in Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure zersetzt werde. Dies ist jedoch nicht ganz richtig, indem neben obigen Producten auch immer phosphorige Säure und Schwefel entstehen. Man kann dies leicht dadurch nachweisen, dass man Phosphorsulphochlorid mit Natronlauge einige Minuten in einem Reagenscylinder kocht, dann von dem noch nicht zersetzten Phosphorsulphochlorid abgiesst und nun mit Salzsäure übersättigt. Es entsteht dann in der Kälte nach einiger Zeit, beim Kochen rascher, eine Trübung von ausgeschiedenem Schwefel und im Filtrate sind reichliche Mengen von phosphoriger Säure. Durch diese Beobachtung erklärt sich, wie es scheint, sehr ungezwungen die Zersetzung des Phosphorsulphobromids und -chlorids durch Wasser. Da diese Verbindungen nämlich, mit Wasser zusammengebracht, sowohl den Schwefel wie das Chlor oder Brom austauschen, so können verschiedene Producte entstehen, je nachdem zuerst der Schwefel oder das Chlor, resp. Brom ausgetauscht werden. Tritt zuerst der Schwefel aus, so bildet sich zuerst Schwefelwasserstoff und Phosphoroxychlorid, welche letztere Verbindung dann sofort in Salzsäure und Phosphorsäure zerfallen muss; die Endproducte sind also neben den Haloidsäuren Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure. Tritt aber zuerst das Chlor, resp. Brom aus, so entsteht zunächst $PS.3(\Theta H)$ und Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure. Da nun, wie oben gezeigt, die erstere Verbindung theilweise in freien Schwefel und phosphorige Säure zerfällt, so müssen diese Verbindungen auch unter den Endproducten der Zersetzung sein. Nun liegt der erstere Fall offenbar bei dem Phosphorsulphochlorid vor, der letzte beim Phosphorsulphobromid, indem man nach Carius (Beitrag zur Theorie der mehrbasischen Säuren v. C. S. 10) Phosphorsulphochlorid mit Alkohol in zugeschmolzenen Röhren erhitzen muss, um $PS.3(\Theta C_2H_5)$ zu erhalten, hingegen Phosphorsulphobromid sogleich von Alkohol zersetzt wird. Allerdings entsteht bei der Zersetzung des sulphoxyphosphorsauren Salzes nicht dieselbe Menge phosphoriger Säure, wie bei der Zersetzung des Phosphorsulphobromids, allein es ist dies auch nicht anders möglich, da bei einer Zersetzung, wo es auf den Unterschied der Grösse der Affinitäten ankommt, mit der zwei Körper in einer Verbindung festgehalten werden, es gewiss von grossem Einflusse sein wird, ob darin zwei so verschiedene Dinge wie Br und $Na\Theta$ enthalten sind. Wegen des Einflusses dieser Differenzen der Affinitäten des Schwefels und Chlors, resp. Broms zum Phosphor einerseits und andererseits wegen des Ueberganges einer Verbindung, welche sich in ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung von der Phosphorsäure ableitet, in phosphorige Säure, scheint diese Zersetzung von besonderem Interesse zu sein. (Ber. Chem. Ges. 5. 4.)

A. Michaelis, Ueber *Phosphorsulphobromchlorid*. Dasselbe wurde erhalten, indem man 1 Mol. (100 Grm.) reines Merkaptan, welches durch Einwirkung von Jodäthyl auf Kaliumsulphhydrat dargestellt war, langsam zu einem Mol. Phosphorchlorür (240 Grm.) fliessen liess. Die Einwirkung ging sehr ruhig und bis zum Schluss der Operation fast ohne Salzsäureentwickelung vor sich, indem der grösste Theil der gebildeten Salzsäure absorbirt wird. Nachdem letztere durch Einleiten von Kohlensäure verjagt war, wurde das Product der fractionirten Destillation unterworfen. Hierbei zeigte es sich, dass viel Phosphorchlorür übrig geblieben war, indem sich neben Aethylsulphophosphorigsäurechlorür, $PCl_2.(S\Theta_2H_5)$, viel neutraler Aether, $P(S\Theta_2H_5)_3$, gebildet hatte. Man liess nun zu 1 Mol. $PCl_2(S\Theta_2H_5)$ langsam 1 Mol. Brom fliessen. Jeder Tropfen Brom verschwand sofort unter starker Erwärmung. Bei der Destillation der erhaltenen Flüssigkeit wurde der zwischen 150—180° siedende Theil besonders aufgefangen, so lange mit Wasser geschüttelt, bis keine Einwirkung mehr wahrzunehmen war, die übrig gebliebene Flüssigkeit von dem Wasser getrennt, mit Chlorcalcium entwässert und durch gelindes Erwärmen die absorbirte Salzsäure und Bromwasserstoffsäure entfernt. Die Analyse gab die Formel des *Phosphorsulphobromchlorids*, $PCl_2(S\Theta_2H_5) + Br_2 = PCl_2(SBr) + Br\Theta_2H_5$. Dasselbe ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von aromatisch stechendem, dem Phosphorsulphochlorid ähnlichem Geruche, beginnt bei 150° zu sieden, bald aber steigt der Siedepunkt, indem unter Zurücklassung von Schwefel theilweise Zersetzung eintritt. Seine Entstehung geht in zwei Phasen vor.

$$PCl_2(S\Theta_2H_5) + Br_2 = PCl_2Br + BrS\Theta_2H_5.$$
$$PCl_2Br + BrS\Theta_2H_5 = PCl_2BrS + Br\Theta_2H_5$$

Gegen Wasser ist das Phosphorsulphobromchlorid sehr beständig, es lässt sich ebenso wie das Phosphorsulphochlorid theilweise mit den Wasserdämpfen überdestilliren. Um es vollständig durch Wasser zu zersetzen, muss man es 4 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 150° erhitzen. Es bilden sich dann, wie zu erwarten, freier Schwefel, Schwefelwasserstoff, Phosphorsäure und phosphorige Säure neben Chlor und Bromwasserstoff. Die Menge des freien Schwefels ist gerade die Hälfte von der, welche aus Phosphorsulphobromid frei wird. Schliesslich erwähnt Vf. noch, dass es ihm gelungen ist, durch Einwirkung von Brom auf dreifach Schwefelphosphor, P_2S_3, die Verbindung $P_2S_3Br_4$, und aus dieser durch Einwirkung von Alkohol den Aether $P_2S_3(\Theta C_2H_5)_4$ zu erhalten. Hiernach scheint die Bil-

dung des *Pyrophosphorsulphobromids* nicht blos als eine Addition zu betrachten und die rationelle Formel der Verbindung $\overset{V}{P}SBr_2-\overset{II}{S}-\overset{V}{P}SBr_2$ zu sein. (Ber. Chem. Ges. **5**. 6.)

Klas Lindroth hat auf Veranlassung von ALMÉN die *Krystallisation* von Natronhydrat bei niederer Temperatur und starker Concentration zur Darstellung von *reinem Natronhydrat* benutzt. Schon O. HERMES (1870. 164) hat hierüber Versuche angestellt. Vf. fand, dass eine sehr unreine Lauge von 1,215 spec. Gew. bei —16 bis 22° im Allgemeinen nicht krystallisirte; nur einmal bildeten sich während der Nacht bei einer Kälte von —22° wenige Krystalle, dagegen gab eine Lauge von 1,375 spec. Gew. schnell ausgebildete Krystalle, welche in gut bedeckte Glastrichter, in deren Röhre etwas Baumwolle gesteckt war, gebracht wurden, um dort die Mutterlauge ablaufen zu lassen. Die letztere erschien noch gelblich, ein wenig mit schwefelsaurem Natron verunreinigt, während die Krystalle eine völlig farblose, von schwefelsaurem Natron völlig freie, dagegen Spuren von kohlensaurem Natron und von Chlornatrium zeigende Lösung lieferten. Die Methode ist besonders in kalten Wintern sehr empfehlenswerth wegen ihrer Einfachheit; die grösste Schwierigkeit während der Operation besteht im Abhalten der Luft, um ein kohlensäurefreies Präparat zu gewinnen. Ein ökonomischer Vortheil der Methode ist bei dem gegenwärtigen billigen Preise des Natriummetalles, das man zur Darstellung reinen Natronhydrats in fester Form benutzen kann, nach ALMÉN zweifelhaft. (Upsala Läkareför. Förhandl. **6**. 506; N. Jahrb. Pharm. **36**. 326.)

G. Vulpius hat durch eine Reihe von Versuchen festzustellen gesucht, in welchen Fällen bei Mischungen von *Calomel* während des Aufbewahrens *Sublimatbildung* stattfindet. Die Versuche ergaben Folgendes: Es bildet sich binnen 24 Stunden kein Sublimat in Mischungen von Calomel mit Saccharum album, Saccharum lactis, Magnesia usta, Magnesia hydrico-carbonica und Natrum dicarbonicum. Es findet auch nach 3 Monaten keine solche Bildung Statt in den Gemengen des Calomel mit Magnesia usta, Magnesia hydrico-carbonica und einem beliebigen Zucker. Spuren, jedoch bedeutungslose, von Sublimat bilden sich im Verlaufe dreier Monate in einem Gemenge von Calomel, Natrum dicarbonicum und Milchzucker. Erhebliche Mengen von Sublimat entstehen in gleicher Zeit in einer Mischung von Calomel, Natrum dicarbonicum und Rohrzucker, also bedingt durch Feuchtwerden. Bei der Digestion mit Wasser entsteht Sublimat nur in solchen Calomelpulvern, welche gebrannte Magnesia oder doppelt kohlensaures Natron enthalten. Bildung von Sublimat wird bei kurzer Digestionsdauer durch einen Gehalt des Wassers an Chlorwasserstoffsäure nicht veranlasst, sondern im Gegentheile die Zersetzung des Calomels in den Mischungen mit Alkalien in dem Grade vermindert, als deren Sättigung durch die Chlorwasserstoffsäure erfolgt. Pepsin wirkt nicht begünstigend auf Bildung von Sublimat, sondern bringt diesen, wo er in geringen Mengen vorhanden, in unlösliche Form. In letzterer Beziehung zeigte ein besonderer Versuch, dass eine Lösung von $^1/_{10000}$ Sublimatgehalt nach einstündiger Digestion mit Pepsinlösung und Filtriren sich frei von Sublimat erwies. Für die pharmaceutische Praxis ergiebt sich somit das Endresultat, dass es nicht statthaft ist, Calomelpulver, welche doppeltkohlensaures Natron und Rohrzucker enthalten, vorräthig zu bereiten, dass aber gegen das Vorräthighalten aller anderen aufgeführten Mischungen auch nicht das mindeste Bedenken obwalten kann. (N. Jahrb. Pharm. **36**. 19.)

4. Organische Chemie.

a. Reihe der fetten Körper.

A. Michaelis, Ueber Darstellung von *Jodäthyl* nach der Hofmann'schen Methode mit einer von L. MEYER angebrachten Modification. In einen etwas geräumigen Kolben bringt man die von HOFMANN vorgeschriebene Quantität Alkohol und Phosphor, das Jod in eine auf den Kolben aufgesetzte Allonge, in deren Längsaxe eine weite, unten und oben offene Glasröhre lose so eingesetzt ist, dass sie den Dämpfen freien Durchgang gestattet, das rings um diese Röhre aufgehäufte feste Jod aber hindert, in den Kolben hinabzufallen. Das obere Ende der Allonge ist mit einem umgekehrten, etwas weiten Liebig'schen Kühler verbunden. Erhitzt man nun den Kolben, so treten die Dämpfe durch das Rohr in den oberen Theil der Allonge und den Kühler, condensiren sich und fliessen durch das Jod in der Allonge, deren unteres Ende nur lose durch die eingesetzte Röhre verstopft ist, mit Jod gesättigt in den Kolben zurück. Ist auf diese Weise alles Jod in den Kolben hinabgeführt, so entfernt man die Allonge, dreht den Kühler um und destillirt das Jodäthyl ab. Sollte dasselbe phosphorhaltig übergehen, so versetzt man es mit etwas Jod, bis dieses nicht mehr entfärbt wird, schüttelt mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und rectificirt. Man kann so in einigen Stunden mehrere Pfund Jodäthyl darstellen (Ber. Chem. Ges. **5**. 6.)

A. Michaelis, *Aethylsulphophosphorigsäurechlorür*, $PCl_2(S\text{C}_2H_5)$, erhalten durch Einwirkung von Merkaptan auf Phosphorchlorür (s. o. S. 146), ist eine farblose, bei 172—175°

siedende Flüssigkeit von stechendem und zugleich an Merkaptan erinnerndem Geruche. Ihr spec. Gew. ist 1,30 bei 12°. Mit Wasser zersetzt sie sich in Salzsäure, phosphorige Säure und Merkaptan. — Der zugleich mit dieser Verbindung erhaltene *Sulphophosphorigsäureäther*, $P(S\Theta_2H_5)_3$, ist eine farblose, unangenehm, jedoch nicht nach Merkaptan riechende Flüssigkeit, welche zwischen 240 und 250° unter theilweiser Zersetzung destillirt. Ihr spec. Gew. ist 1,24 bei 12°. Von Wasser wird sie allmälig in phosphorige Säure und Merkaptan zersetzt. Diese Verbindung scheint WICHELHAUS bei der Einwirkung von Merkaptan auf Phosphorchlorür erhalten zu haben, da derselbe angiebt, dass das von ihm erhaltene Product sich bei der Destillation zersetzt habe. Der Aether lässt sich durch Schütteln mit Wasser von dem gebildeten Chlorür trennen, da derselbe viel langsamer als jenes dadurch zersetzt wird und das gebildete Merkaptan sich durch einen Gasstrom entfernen lässt. (Ber. Chem. Ges. 5. 7.)

A. Franchimont und **Th. Zincke** haben aus dem Octylalkohol des Heracleum-Oeles *Nonylsäure* dargestellt, indem sie das Jodid des Alkohols in bekannter Weise mit Cyankalium und Alkohol erhitzten und das entstandene Cyanid mit alkoholischem Kali verseiften. Die Nonylsäure bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose ölige Flüssigkeit von schwachem Geruche, erstarrt in niederer Temperatur zu einer blätterig krystallinischen Masse, welche bei 12—12,5° schmilzt und bei +11,5° erstarrt; Siedep. 253—54° bei 758,8 Mm. Druck; spec. Gew. 0,9065 bei 17,5°; in Wasser sehr wenig löslich, mit Wasserdämpfen langsam überdestillirend. Es wurden dargestellt der Methyläther, der Aethyläther, das Kali-, Natron-, Ammoniak-, Baryt-, Kalk-, Kupfer-, Cadmium-, Zink- und Bleisalz. Die auf angegebene Weise dargestellte Säure muss natürlich dieselbe Constitution besitzen, wie der Octylalkohol, das Carboxyl muss den Platz des Hydroxyls einnehmen. Für den Octylalkohol hat ZINCKE (1870. 203) die Formel:

$$\left.\begin{matrix}\Theta H_2\\ \Theta H\end{matrix}\right\}\Theta H_2-\Theta H_2-\Theta H_2-\Theta H_2-\Theta H\left\{\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta H_3\end{matrix}\right.$$

aufgestellt; gestützt auf die wahrscheinliche Identität des aus dem Alkohol dargestellten Kohlenwasserstoffes mit dem von SCHORLEMMER aus secundärem Octylalkohol erhaltenen Kohlenwasserstoff, für welchen derselbe aus verschiedenen Gründen die obige Structurformel annahm. SCHORLEMMER hat aber jetzt seine Ansicht geändert und betrachtet den Kohlenwasserstoff als den normalen; auch die Vff. schliessen sich, so weit es ihren Alkohol betrifft, dieser Ansicht an. Ist aber der Kohlenwasserstoff der normale, so muss auch der primäre Alkohol, aus welchem er dargestellt ist, der normale sein und dasselbe gilt dann weiter für die aus dem Alkohol dargestellten Säuren mit 8 und 9 Kohlenstoffatomen. Diese Ansicht wird überdies noch durch die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen bestätigt. Ob nun die hier als Nonylsäure bezeichnete Säure mit einer von den Pelargonsäuren identisch ist oder nicht, können die Vff. noch nicht mit Bestimmtheit entscheiden. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist sie identisch mit der von verschiedenen Chemikern aus Rautenöl erhaltenen Säure, aber auch hier finden sich kleine Verschiedenheiten angegeben, die möglicherweise in einer abweichenden Structur ihren Grund haben. (Ber. Chem. Ges. 5. 19.)

Prümers, Ueber *Aethylsublimat* oder *Quecksilberäthylchlorid*. STRECKER u. FRANKLAND stellten diesen Körper ungefähr auf dieselbe Weise, unabhängig von einander, dar, allerdings auf Umwegen aus dem demselben analog zusammengesetzten *Quecksilberäthyljodid*, $Hg(\Theta_2H_5)J$. Nach dem Vf. ist eine höchst einfache Darstellungsmethode die aus dem *Quecksilberäthyl* durch Versetzen desselben mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid. Man erhält einen reichlichen Niederschlag von Aethylsublimat. Die sich ausscheidende krystallinische Masse sammelt man auf einem Filter, wäscht sie mit heissem Wasser, in welchem sie sich wenig löst und trocknet sie über Schwefelsäure im leeren Raume. Die Reaction erfolgt nach $Hg(\Theta_2H_5)_2 + HgCl_2 = 2Hg(\Theta_2H_5)Cl$. Der Aethylsublimat bildet weisse glänzende Blättchen, löst sich wenig in Wasser, schwierig in kaltem, reichlich in kochendem Weingeiste, wenig in Aether. Bei circa 40° sublimirt er in schönen dünnen Blättchen, ohne vorher zu schmelzen. Er zersetzt sich an der Luft nicht leicht und hat einen eigenthümlichen, jedoch nicht unangenehmen Geruch. Der Aethylsublimat, welcher in seiner chemischen Constitution dem gewöhnlichen Sublimate sehr nahe steht, unterscheidet sich vielfach von demselben. Abgesehen von dem charakteristischen Geruche zeichnet er sich durch sein Verhalten zu den gewöhnlichen Reagentien des Sublimates aus. Zinnchlorür und Jodkaliumlösung sind auf denselben ohne Einfluss, ebenso die gewöhnlichen Mineralsäuren. Die Reaction ist eine neutrale. Eiweiss wird durch denselben nicht gefällt, in welcher Lösung sich auch ersteres befindet, sei es Hühnereiweiss oder im Serum des Blutes, dem Harne etc. Diese Eigenschaft ist eine sehr wichtige, indem dadurch die Resorptionsfähigkeit des Körpers eine leichtere ist. Beim gewöhnlichen Sublimate fehlt dieselbe, er vermag schon, in geringer Menge einer eiweisshaltigen Flüssigkeit zugesetzt, relativ grosse Quantitäten Eiweiss zu fällen. Das Präparat ist in Berlin mit vielem Erfolge gegen Syphilis angewendet worden und zwar subcutan (0,5—1,0 auf 100,0 Wasser) oder in

Pillenform (0,5—1,0 auf 100 Pillen). (Virchow's Arch. **54**. Heft 1 und 2; N. Jahrb. Pharm. **36**. 39.)

Oscar Medin, Ueber Hager's Methode zur *quantitativen Bestimmung der Chinaalkaloide mittels Pikrinsäure*. Durch eine grosse Reihe von Versuchen bestätigt Vf., dass die Hager'sche Methode für die quantitative Bestimmung der Alkaloide der Chinarinde vollständig zuverlässig ist. Die Pikrinsäure ist ein ausgezeichnetes Fällungsmittel für Alkaloide, weil die Fällung vollständig ist, sich nur zu einem geringen Theile im Waschwasser löst und die Zusammensetzung hat, welche Hager annimmt. Van der Burg hatte aus Versuchen geschlossen, dass die Alkaloidextraction aus Rinden nur unvollständig ist; Vf. dagegen hat dies nicht bestätigt gefunden. Den anderen Umstand, welcher diese Methode untauglich machen soll, sieht van der Burg darin, dass bei Ausfällung des Pikrinates andere Stoffe als Chinabasen niedergeschlagen werden. Hager selbst hat diese nicht übersehen, betrachtet sie aber von keiner grösseren Bedeutung als den geringen Verlust an Pikrinat beim Auswaschen. Dass es sich auch so verhält, ist wahrscheinlich, und in allen Fällen, wo es sich nicht um rein wissenschaftliche Untersuchungen handelt, darf man sich nicht an diesem Uebelstande anklammern. In der sauren, verdünnten, wässerigen Lösung können sich ja keine nennenswerthen Quantitäten anderer mit Pikrinsäure fällbarer Stoffe, wie Alkaloide, finden. Was schliesslich die Ausführung der Untersuchung nach Hager betrifft, so kann wohl keine Methode hinsichtlich ihrer Schnelligkeit und Bequemlichkeit damit verglichen werden. Die Arbeit, mit Einschluss des Auswaschens des Pikrinates, nimmt im Allgemeinen eine Zeit von 4—5 Stunden, höchst selten mehr in Anspruch. Das Trocknen des Niederschlages kann dagegen mehrere Stunden währen, ehe er constantes Gewicht bekommt. (N. Jahrb Pharm. **36**. 25.)

b. Reihe der aromatischen Körper etc.

C. Graebe, Ueber die *Dampfdichten einiger hochsiedender organischer Verbindungen*. Die Dampfdichten wurden nach der Methode von Deville und Troost bestimmt. *Anthrachinon* 7,33, die Formel $C_{14}H_8O_2$ verlangt 7,20. *Pyren*, gef. 7,2, ber. 7,0. *Acenaphten* aus Rohanthracen isolirt, gef. 5,35, ber. nach $C_{12}H_{10}$ 5,33. *Phtalsäureanhydrid*, Siedep. 277°; Dampfdichte gef. 5,32, ber. nach $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}O$ 5,12. *Akridin*, gef. 6,10, ber. nach $C_{12}H_9N$ 5,85. (Demnach ist die vom Vf. und Caro früher gegebene Formel zu halbiren.) *Chrysen*. Für diese Verbindung wurden bei der Dampfdichtebestimmung in siedendem Schwefel stets viel zu hohe und unter sich schlecht stimmende Zahlen erhalten. (Ber. Chem. Ges. **5**. 15.)

H. Salkowski, Ueber das *Triamidobenzol*. Wie Vf. vor einiger Zeit mitgetheilt hat (C.-Bl. **1871**. 264), geht die Chrysanissäure bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure in ein Diamidoderivat von der empirischen Formel $C_7H_9N_3O_2$ über. Da die Chrysanissäure selbst Dinitroamidobenzoësäure ist, so muss man ihr Reductionsproduct als Triamidobenzoësäure, $C_6N_2(NH_2)_3CO_2H$, auffassen und es war daher zu erwarten, dass die letztere sich beim Erhitzen analog der Anthranilsäure in Kohlensäure und Triamidobenzol zerlegen würde, nach: $C_6H_2(NH_2)_3CO_2H = C_6H_3(NH_2)_3 + CO_2$. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt und es ist dem Vf. somit gelungen, eine Lücke in der Kenntniss der Triderivate des Benzols auszufüllen. Das *Triamidobenzol*, $C_6H_3(NH_2)_3$, bildet eine feste, dunkelrothe, strahlig krystallinische Masse, die sich bei längerem Aufbewahren noch etwas dunkler färbt, im Uebrigen aber nicht verändert. Es schmilzt im Capillarröhrchen bei ungefähr 103—104° und destillirt annähernd bei 300° unzersetzt über, verflüchtigt sich aber schon bei 100° merklich unter Entwickelung eines schwachen, entfernt an Anilin erinnernden Geruches. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und krystallisirt aus den beiden letzteren Lösungsmitteln, aber wie es scheint erst nach vollständigem Verdampfen derselben. Die wässerige Lösung reagirt, wenn concentrirt, alkalisch, giebt mit Eisenchlorid eine Anfangs dunkelviolette, dann braune Fällung, mit Lösungen von unterchlorigsaurem Kalk oder Natron rothbraune, bald missfarbig werdende Niederschläge und reducirt neutrale oder ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen. Concentrirte Natronlauge scheidet aus derselben die freie Base in Form kleiner Tröpfchen ab, die sich bald in kleine schmale, rhombische und sechsseitige Täfelchen verwandeln. Mit conc. Schwefelsäure und einer Spur Salpetersäure giebt das Triamidobenzol nach einigen Minuten eine tiefblaue Lösung (dieselbe Reaction zeigt auch die Triamidobenzoësäure); bei Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung. Mit Säuren verbindet sich das Triamidobenzol zu beständigen, schön krystallisirenden Salzen, welche nur 2 Aeq. Säure enthalten. Vf. hat bis jetzt nur das salzsaure, $C_6H_3(NH_2)_3,2HCl$, und das schwefelsaure Salz, $C_6H_3(NH_2)_3,H_2SO_4 + 2H_2O$, dargestellt und analysirt. — Die Auffindung isomerer Modificationen des Triamidobenzols, deren die Theorie drei voraussehen lässt, ist bis jetzt noch nicht gelungen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 22.)

L. de Koninck und **P. Marquart**. Bei der Einwirkung von *Phosphorpentachlorid auf*

Nitronaphtalin entsteht *Chlornaphtalin*, ohne Zweifel nach der Gleichung $C_{10}H_7NO_2 + PCl_5 = C_{10}H_7Cl + POCl_3 + NOCl$. Denn in der That findet sich in den Producten der Reaction Phosphoroxychlorid, während ein Gas entweicht, welches an der Luft rothe Dämpfe bildet. Man bringt Nitronaphtalin und Phosphorpentachlorid in einen Destillirapparat und erwärmt langsam; während die ersten Antheile übergehen, zeigt das Thermometer 100° und steigt langsam bis 120°, oder, wenn ein Ueberschuss von PCl_5 vorhanden ist, bis 150°; alsdann fällt das Thermometer wieder und im Kolben findet sich eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche aus rohem Chlornaphtalin besteht; dasselbe wird durch Destillation und Waschen mit Wasser gereinigt. Das so erhaltene Chlornaphtalin ist durch eine geringe Quantität Nitronaphtalin gelb gefärbt, welche Färbung es selbst nach einer Rectification über PCl_5 nicht verliert; abgesehen hiervon zeigt es alle von Faust und Saame (C.-Bl. 1869. 1026) für das Chlornaphtalin angegebenen Eigenschaften; es besitzt einen ziemlich starken Geruch nach Naphtalin. Der Siedep. liegt bei 251—253° und das spec. Gew. ist 1,2025 bei 15°. Auf Dinitronaphtalin bleibt PCl_5 ohne Einwirkung, wenigstens auf die rhombische Modification. Nitrobenzol, während einer Stunde am aufsteigenden Kühler mit PCl_5 gekocht, liefert kein Chlorbenzol. Diese Verschiedenheit zwischen Nitronaphtalin und Nitrobenzol findet sich im Verhalten gegen HBr wieder; das letztere wird reducirt unter Bildung von Bromanilin, während ersteres sein stickstoffhaltiges Radical gegen Brom austauscht. P_2S_5 wirkt beim Erwärmen mit der grössten Heftigkeit auf Nitronaphtalin ein, während Nitrobenzol mit P_2S_5 gekocht werden kann, ohne eine bemerkbare Veränderung zu erleiden. (Ber. Chem. Ges. **5**. 11.)

A. Baeyer hat gefunden, dass sich unter geeigneten Bedingungen *alle Aldehyde mit allen Phenolen* zu Körpern vereinigen, die in die Gruppe der Phenolfarbstoffe gehören. Da diese Reaction so allgemein ist, wie etwa die Salz- oder Aetherbildung, so ist das Verhalten der Phtalsäure und ähnlicher Säuren zu den Phenolen nur als ein Capitel dieses umfassenderen Gebietes zu betrachten. *Bittermandelöl* giebt beim Erhitzen mit *Pyrogallussäure* als Hauptproduct eine farblose, harzige, aus der ätherischen Lösung krystallisirende Substanz, die durch Wasseraustritt gebildet ist u deren Zusammensetzung, bei 120° getrocknet, mit der Formel $C_{13}H_{11}O_{3,5} = C_7H_6O + C_6H_6O_3 - \frac{1}{2}H_2O$, oder vielmehr $C_{26}H_{22}O_7$ übereinstimmt. Daneben bildet sich ein rothes Oxydationsproduct, welches Kattun ähnlich wie Galleïn, aber blauer, färbt und durch Reductionsmittel in die farblose Substanz übergeführt werden kann. Beim Erhitzen auf 200° verliert dieser Körper Wasserstoff und giebt eine rothe, mit dunkelrother Farbe in Alkohol lösliche Substanz von der Zusammensetzung $C_{13}H_8O_{3,5}$, oder $C_{26}H_{16}O_7$. Mit Salzsäure und Alkohol und etwas Zink erwärmt, liefert die ursprüngliche Substanz kleine farblose Krystalle, die nicht in Alkohol und Aether, aber in Aceton löslich sind und aus diesem durch Wasser als weisses Krystallpulver gefällt werden. Die Analyse stimmt ungefähr mit der Zusammensetzung $C_{13}H_{12}O_{3,5}$ oder $C_{26}H_{24}O_7$. — Gegen *Resorcin* verhält sich das Bittermandelöl ähnlich. Die Phenolverbindung bildet sich beim allmäligen Zusatze von conc. Schwefelsäure zu einem Gemische von Phenol und Bittermandelöl. Die Masse verdickt sich dabei und giebt nach der Reinigung ein röthliches Harz, das sich in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe unter Bildung von einer in Wasser löslichen Substanz auflöst. Dieser Körper, welcher wahrscheinlich eine Sulphosäure ist, giebt mit Alkalien eine prachtvolle violette Färbung, die an das Verhalten des Phtaleïns des Phenols erinnert. — Setzt man *Aldehyd* zu einem Gemische von conc. Schwefelsäure und *Phenol* hinzu, so verdickt sich die Masse und giebt auf Zusatz von Wasser eine weisse kittartige Substanz, die in Kali mit schön violetter Farbe löslich ist. In Salzsäure gelöstes Aldehydammoniak giebt mit Pyrogallussäure und conc. Salzsäure versetzt, eine weisse Fällung, die aus einer schmierigen, in heissem Wasser leicht löslichen Substanz besteht. Beim Erwärmen von Aldehyd, Salzsäure und Pyrogallussäure bildet sich ein rother Körper. *Chloral* verhält sich ähnlich wie *Aldehyd*. — *Furfurol* mit *Resorcin* oder *Pyrogallussäure* gemischt, giebt beim Benetzen mit einer Spur Salzsäure eine prachtvolle indigblaue Substanz, die sich mit grüner Farbe in Wasser löst und durch Salzsäure in blauen Flocken gefällt wird. Dies Verhalten erinnert an die Farbstoffe des Chlorophylls und macht es wahrscheinlich, dass diese zu derselben Gruppe gehören. *Phenol* verhält sich ähnlich. — Von den Aldehyden ist ferner noch die *salicylige Säure* ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der sie gefärbte Verbindungen mit den Phenolen giebt. Auch die *Brenztraubensäure* verhält sich ähnlich wie Aldehyd. (Ber. Chem Ges. **5**. 25.)

C. Graebe und **C Glaser**, Ueber *Carbazol*. So nennen die Vff. einen Körper, welchen sie in folgender Weise aus dem Rohanthracen gewannen. Beim Reinigen des letzteren im Grossen wird unter Umständen ein Körper erhalten, der höher wie Anthracen schmilzt, sich aber wesentlich von Chrysen unterscheidet. Er wurde ein- oder zweimal destillirt und dann mit dem gleichen Gewichte Pikrinsäure kochend in hochsiedenden Theerölen gelöst. Beim Erkalten schieden sich schön roth gefärbte Krystalle aus, die von der Mutterlauge getrennt und durch Ammoniak zerlegt wurden. So erhielt man die neue Verbindung, die sich weder in verdünnten Säuren noch in Alkalien löste und im Aussehen die grösste Aehnlichkeit mit Anthracen hatte. Die Analyse ergab die Formel $C_{12}H_9N$. Dampfdichte gef.

5,97, 5,96 und 6,01; ber. 5,85. Das Carbazol schmilzt bei 238° und siedet bei 338°, lässt sich ohne Zersetzung durch eine rothglühende Röhre hindurchleiten und über glühenden Zinkstaub und Natronkalk destilliren. Rauchende Schwefelsäure löst es in der Kälte mit dunkelgrüner Farbe, welche beim Erwärmen in eine röthlichbraune übergeht. Durch Wasser wird es aus der nicht erwärmten Lösung wieder unverändert ausgefällt. In englischer Schwefelsäure löst es sich mit gelblicher Farbe gleichfalls unverändert auf. Beim Erwärmen bis auf 100° wird es in die Disulphosäure verwandelt. Salpetersäure ertheilt ihm eine grüne Färbung, die beim Erwärmen gelb wird Je nach der Concentration der Säure und der angewandten Temperatur entsteht Mono- oder Dinitrocarbazol. Rauchende Salpetersäure wirkt mit grosser Heftigkeit ein. Auch salpetrige Säure verwandelt in Alkohol gelöstes Carbazol in dieselben Nitroderivate. Chlorwasserstoffsäure übt keine Wirkung auf das Carbazol aus. Mit conc. Salzsäure bis auf 250° erhitzt, trat eine oberflächliche Blaufärbung ein, sonst blieb es unverändert. Weder durch Schmelzen mit Kalihydrat, noch durch Erwärmen mit einer alkoholischen Kalilösung bis auf über 200° wurde das Carbazol zersetzt. Auch gegen Reductionsmittel zeigt sich dasselbe sehr beständig. In einer alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam 5—6 Tage erwärmt, wurde es nicht reducirt. Jodwasserstoffsäure (127° Siedep.) bewirkte unter 200° keine Veränderung; höher erwärmt, bildeten sich schmierige und verkohlte Producte. Während so durch Jodwasserstoff allein kein Derivat zu erhalten ist, gelingt die Reduction durch diese Säure, wenn amorpher Phosphor hinzugefügt wird. Bei 200—220° nimmt das Carbazol 6 Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in eine Base, die die Vff. als *Carbazolin* (s. u.) bezeichnen. Durch Oxydationsmittel wird das Carbazol sehr heftig angegriffen. In Eisessig gelöst, entsteht durch Chromsäure sofort ein chromhaltiger Niederschlag, aus dem bisher keine gut charakterisirte Verbindung erhalten werden konnte. Chlor und Brom bilden Substitutionsproducte. — Die oben angeführte *Carbazol-Pikrinsäure* bildet schöne rothe Nadeln, die der Formel $C_{12}H_9N, C_6H_2(NO_2)_3OH$ entsprechen. Sie löst sich wenig in kaltem Benzol, reichlicher in heissem Benzol und Aether. Durch Wasser und Alkohol wird sie zersetzt. — *Carbazolin*. $C_{12}H_{15}N$, bildet grosse weisse Nadeln, die bei 96° schmelzen und bei 286° (unc.) destilliren. In Alkohol, Aether und Benzol ist es leicht löslich, sublimirt in Nadeln und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Mit Säuren bildet es Salze, die in Wasser ausserordentlich löslich sind. Die salzsaure Verbindung hat die Formel $C_{12}H_{15}N,HCl$. Das in Säuren gelöste Carbazolin wird sehr leicht oxydirt, so entstehen durch Lösungen von Platinchlorid, Eisenchlorid, Kaliumdichromat und übermangansaurem Kali schon in der Kälte braune amorphe Niederschläge, über deren Natur die Vff. noch nichts angeben können. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. färbt es bei gewöhnlicher Temperatur zuerst roth und verwandelt es nach und nach vollständig in eine harzige Substanz. (Ber. Ch. Ges. **5**. 12.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

J. P. Ullersperger, Zur *Geschichte der Pharmacie.* Fragmente aus F. Kernot's Geschichte der Pharmacie und der Pharmaceuten von den ersten Völkern der Welt an; mit einigen Zusätzen. (N. Jahrb. Pharm. **36**. 257.)

L. Schlegel, Ueber *Ferrum oxydatum saccharatum solubile.* Bei einer Bereitung dieses Präparates nach der Methode von Köhler u. Hornemann hat man häufig die Unbequemlichkeit, dass das Eisenoxyd bei fortgesetztem Auswaschen auch bei Anwendung erhöhten Druckes, die Poren im Filtrum verstopft. Ausserdem löst sich ein Theil des Eisenoxyds im Waschwasser und ein anderer verändert sich während des längeren Contacts mit der Luft, so dass es sich, nachdem es mit Zucker zur Trockne verdunstet worden, nicht mehr löst. Um diesen Uebelständen zu entgehen, verfährt man nach dem Vf. am besten so, dass man das nach Vermischen des gelösten Eisenchlorids und Zuckersyrups, Versetzen mit Natronhydrat, Verdünnen mit Wasser und Kochen resultirende Präcipitat nach dem Decantiren noch einmal mit der gleichen Wassermenge, die durch Decantiren entfernt wurde, versetzt und aufs Neue kocht. Es wird dann beim Kochen das sämmtliche, in Lösung gegangene Eisenoxyd wieder gefällt, ohne seine Löslichkeit einzubüssen, indem das Wasser den Contact mit der Luft verhindert. Die Operation muss mehrfach wiederholt, und dann erst filtrirt werden. (Upsala Läkareforen Förhandl. **6**. 494; N. Jahrb. Pharm. **36**. 328.)

Theodor Koller, hat die getrocknete *Cortex nucum Juglandium* untersucht, ohne etwas Bemerkenswerthes darin zu finden. (N. Jahrb. Pharm. **36**. 303.)

F. A. Flückiger führt einige Thatsachen an, welche dafür sprechen, dass das *Pyrocatechin* im Kino unter Umständen vorkommt, welche schliessen lassen, dass es schon in den Mutterpflanzen selbst vorhanden ist (vgl. C.-Bl. 1872. 7; Ber. Chem. Ges. **5**. 1.).

Vinc. Siebert, Ueber das *Apomorphin.* Dieses Derivat des Morphins, das in England neuerdings als sicherstes und energischstes Brechmittel benutzt wird, ist vom Vf. auf seine physiologische Wirkung untersucht worden. Derselbe fand keinen erheblichen Unterschied in der Wirksamkeit des krystallisirten und amorphen chlorwasserstoffsauren Apomorphins. Das Präparat wird schon bei seiner Bildung aus dem Morphin von Zersetzung afficirt; bei

allen Operationen zum Behufe der Reindarstellung ist es Einflüssen ausgesetzt, die eine fortdauernde Zersetzung bedingen, und auch im reinen Zustande ist es noch zur Zersetzung sehr geneigt. Vf. erhielt durchschnittlich nur 5 p. c. der angewandten Morphinmengen. (N. Jahrb. Pharm. **36**. 47.)

De Vrij, Darstellung von *Chinidin* aus dem künstlichen *Chinoidin*. Die vom Vf. empfohlene Methode beruht auf der Schwerlöslichkeit des doppelweinsauren Chinidins. 100 Grm. Chinoidin werden unter allmäligem Erwärmen in einer Lösung von 50 Grm. Weinsäure in 200 Grm. Wasser aufgelöst, die Solution stark umgerührt, wobei die Wände des Glases mit dem Glasstabe gerieben werden, und dann der Ruhe überlassen. Enthält, wie meistens der Fall ist, das Chinoidin Chinidin, so gesteht die Masse in wenig Tagen zu einem dünneren oder dickeren Krystallbrei, der auf ein Leinentuch gebracht wird. Nachdem die syrupartige braune Flüssigkeit so viel wie möglich abgelaufen, wird der Rückstand gelinde gepresst, um die anhängende Flüssigkeit zu entfernen, und in dem 14 fachen Gewichte Wasser aufgelöst, dann die Lösung heiss filtrirt. Durch Abkühlen scheidet sich das zweifach weinsaure Chinidin in Krystallen ab, die durch Umkrystallisiren farblos gemacht werden. Vf. erhielt auf diese Weise aus 10 Grm. Chinoidin von Howard 2,3 Grm. Chinidinum ditartaricum. Auch Zimmer's Chinoidin enthält Chinidin. (N. Jahrb. **36**. 337.)

F. A. Flückiger, Beiträge zur Kenntniss der *sogenannten falschen Chinarinden*. O. Hesse hat in der unter dem Namen Quina blanca über Payta, den nördlichsten und besten Hafen Peru's, ausgeführten Rinde das interessante Alkaloid Paytin, $C_{21}H_{24}N_2O + H_2O$, entdeckt, welches sich bestimmt von denen der echten Chinabasen unterscheidet. (1870. 493.) Vf. hat diese Rinde pharmakognostisch untersucht und erklärt sie für eine neue auf dem Markt erschienene. Die wissenschaftlich nicht mehr genügenden Beschreibungen von weisser Chinarinde, welche sich noch da und dort in pharmakognostischen Schriften finden, scheinen auch nicht dafür zu sprechen, dass die von Hesse untersuchte Rinde schon früher bekannt gewesen sei. Sollte sich des Verf. Vermuthung bestätigen, dass sie einer Cinchonee, aber nicht einer Cinchona angehört, so wäre sie doppelt merkwürdig durch ihr um 1 Aeq. Kohlenstoff vom Cinchonin abweichendes Alkaloid und ihre spindelförmigen starken Baströhren, welche denen der echten Chinarinden sehr ähnlich sind. — Die von Hesse ebenfalls erwähnte China cuprea (1871. 760) zeigt den Bau, welcher bisher den falschen Chinarinden zugeschrieben worden ist. Da sie nach Hesse's Untersuchungen ungefähr 1 p. c. Chinin enthält, so sind die sogenannten falschen Chinarinden nicht mehr als solche zu bezeichnen, denen der Alkaloidgehalt abgeht. In der China cuprea findet man die Alkaloide der echten China vereinigt mit der anatomischen Beschaffenheit, welche bisher ausschliesslich den falschen Chinarinden zugeschrieben worden ist. Demgemäss sind diese beiden Begriffe zu modificiren. (N. Jahrb. Pharm. **36**. 291.)

J. Alfr. Wanklyn giebt an, dass *Casein* bei Behandlung mit übermangansaurem Kali nur 6,5 p. c. Ammoniak, Albumin dagegen 10 p. c. liefert, ein Umstand, welcher nach dem Vf. dafür zu sprechen scheint, dass beide Substanzen, obschon metamer, dennoch in ihrer fundamentalen Zusammensetzung sehr verschieden sind, wodurch man auch auf eine verschiedene Action als Nahrungsmittel im Organismus zu schliessen berechtigt sein dürfte. (Pharm. Journ. and Transact. **1**. 66; N. Jahrb. Pharm. **36**. 336.)

7. Analytische Chemie.

Graeger, Ueber *Trinkwasseranalysen mittels einer titrirten Seifenlösung*. Als Basis dieser von Clark empfohlenen Methode dient eine Chlorcalciumlösung, welche in 1000 C.-C. 0,25 Grm. wasserfreies Chlorcalcium enthält. Gegen 40 C.-C. dieser Lösung wird die alkoholische Lösung einer von freiem Alkali freien Seife so hergestellt, dass von letzterer 23 Grade einer Hydrotimeter genannten kleinen Handbürette bis zur Bildung eines stehen bleibenden, durch Umschütteln auch stets wieder zu erzeugenden Schaumes aufgehen. Soll ein Wasser auf seine Härte geprüft werden, so füllt man von demselben 40 C.-C. in ein mehr hohes als weites Fläschchen von etwa 100 C.-C. Inhalt, setzt nach und nach aus dem Hydrotimeter so viel Seifenlösung hinzu, bis der Schaum stehen bleibt, und liest die verbrauchten Abtheilungen ab, die dann die Härtegrade des untersuchten Wassers angeben. Wenn sich bei einem vorläufigen Versuche herausstellt, dass mehr als 25° Härte in einem Wasser enthalten sind, so muss es, bevor man es zu dem eigentlichen Versuche nimmt, so weit verdünnt werden, dass seine Härte unter 25° des Hydrotimeters fällt. Die so gefundenen Härtegrade, als natürliche Härtegrade bezeichnet, stellen die Kalk- und Magnesiasalze, sowie die freie Kohlensäure im Wasser dar. In einer zweiten Probe scheidet man zuvor den Kalk ab, und erfährt durch eine abermalige Härtebestimmung den Gehalt an Magnesia. Eine dritte Probe wird zur Entfernung der freien Kohlensäure und des kohlensauren Kalks gekocht und abermals titrirt. Dadurch erfährt man die bleibende Härte des Wassers. (Hauptsächlich Magnesiasalze.) Aus 40—60 C.-C. des gekochten und filtrirten Wassers scheidet man allen Kalk ab und titrirt wieder durch Seifenlösung, und diese Grade stellen die Magnesia allein dar. Nachdem man so Kalk, kohlensauren Kalk, Magnesia und freie Kohlensäure ermittelt hat,

lässt sich auch noch die Schwefelsäure und das Chlor bestimmen, indem man auf einen gewissen Antheil des gekochten Wassers eine genau abgemessene Menge einer Lösung von salpetersaurem Baryt, die ebenfalls gegen die Seifenlösung gestellt ist, zusetzt und das Filtrat durch Seife titrirt. Schon Reichardt hat auf die Unzuverlässigkeit der Brauchbarkeit dieser Methode hingewiesen, weil der Concentrationsgrad der Magnesialösungen auf den Verbrauch an Seifenlösung einen grossen Einfluss ausübe. Vf. hat sich abermals mit einer Prüfung dieser Methode beschäftigt. Dabei hat sich ergeben, dass zwar bei Chlorcalcium und schwefels. Kalk der Grad der Verdünnung keinen Einfluss übt, dass sich die Magnesiaverbindungen dagegen nur bei starker Verdünnung titriren lassen, und überdies bei wachsender Verdünnung immer steigende Resultate ergeben. Ferner fand sich, dass äquivalente Mengen von Salzen nicht durch gleiche Mengen Seifenlösung zersetzt werden und dass auch bei gemischten Salzlösungen Unregelmässigkeiten eintreten, die eine genügende Erklärung nicht finden konnten. Bei der Ausführung von Brunnenwasseranalysen zeigte sich zwar in den allermeisten Fällen, dass die gefundenen Härtegrade der Titriranalyse nur wenig von den aus der Gewichtsanalyse berechneten Härtegraden abwichen. Allein es kamen doch auch Fälle vor, wo eine Uebereinstimmung durchaus nicht zu erzielen war. Namentlich liegt der Fehler darin, dass die Bestimmung der natürlichen Härte, welche bei der Titrirmethode den Ausgangspunkt bildet, mit einem Fehler behaftet ist, und dass in einem solchen Falle dann auch die übrigen Angaben falsch werden müssen. (N. Jahrb. Pharm. **36.** 1.)

L. Djurberg hat die Angaben von Sonnenschein über *Ceroxyduloxyd als Reagens auf Strychnin* geprüft und dieselben bestätigt gefunden bis auf den Umstand, dass die Schlussfärbung bei Anwendung des Reagens nicht kirschroth, sondern gelbroth ausfiel; dieselbe erwies sich als sehr markirt und zeigte selbst nach 14 Tagen keine Veränderung. Das benutzte Reagens wurde in der Weise erhalten, dass das in Schweden officinelle käufliche oxalsaure Ceroxydul in der Wärme mittels Salzsäure gelöst, dann mit unterchlorigsaurem Natron das Oxydul zu Oxyd höher oxydirt, die Lösung mit Natronhydrat im Ueberschusse gefällt, das ausgefällte gallertige Ceroxydulhydrat mit weiteren Quantitäten unterchlorigsaurem Natron bei gelinder Wärme behandelt, dann nach Bildung des Ceroxyduloxyds decantirt und letzteres getrocknet und gepulvert wurde. An Stelle des unterchlorigsauren Natrons lässt sich auch freies Chlor anwenden, um das Ceroxydulhydrat höher zu oxydiren; die Flüssigkeit muss dabei etwas erwärmt werden, weil sonst die Operation nur sehr langsam stattfindet. (Upsala Läkarefören Förhandl. **6.** 691; N. Jahrb. Pharm. **36.** 337.)

Unterscheidung *von Trauben- und Obstwein.* Versetzt man den Obstwein mit überschüssigem Ammoniak, so setzen sich nach einigen Stunden deutliche Krystalle an den Wänden des Gefässes an, was bei Traubenwein nicht stattfindet, indem bei diesem blos ein scheinbar krystallinischer pulverartiger Niederschlag entsteht, der nicht am Glase haftet. Beide Ausscheidungen lösen sich, nachdem die Flüssigkeit abgegossen war, mit Leichtigkeit in verdünnter Essigsäure. Unter dem Mikroskope zeigen sich die von den Obstweinen erhaltenen Krystalle wie Tafeln mit parallelen Seiten und regelmässigen Zuspitzungen, dagegen der anscheinend nicht krystallinische Niederschlag aus den Traubenweinen ebenfalls krystallinisch, aber in kleinen sternförmigen Gebilden erscheint. In verdünnter Essigsäure gelöst geben die Krystalle aus Obstwein mit oxalsaurem Ammon einen weissen Niederschlag, auf Kalk hinweisend. In den Traubenweinen bringt oxalsaures Ammon ebenfalls einen Niederschlag von oxals. Kalk hervor, jedoch in geringerer Menge, und dann entsteht in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Ammon aufs Neue ein bedeutender Niederschlag, was bei Obstweinen kaum zu bemerken ist. Die Untersuchung ergab, dass in beiden Weinen Phosphorsäure enthalten und diese im Obstweine an Kalk, im Traubenwein an Magnesia gebunden ist. Um nach dieser Methode Weine zu prüfen, giebt man in einen Probircylinder zu ungefähr 9 Thl. Wein 1 Thl. Ammoniak, schüttelt um und lässt 12 Stunden lang ruhig stehen, wonach man die Flüssigkeit abgiesst und nun die am Glase hängenden Krystalle leicht bemerkt. Ein richtiger Gehalt von Weingeist, etwa 10—12 Vol. p. c., und ebenso von Säuren, sowie die Abwesenheit von phosphorsaurer Kalkerde, wofür die Magnesiaverbindung eintritt, — dieses hält Verf. für hinreichende Kennzeichen eines naturechten Weines aus Trauben. (N. Jahrb. Pharm. **36.** 314.)

P. Liborius hat unter Dragendorff die Methoden der *quantitativen Eiweissbestimmung* mit folgenden Resultaten untersucht: Sowohl die Scherer'sche als auch die Berzelius'sche Methode geben zu niedrige Resultate, und zwar hauptsächlich aus dem Grunde, weil bei ihnen gewisse Eiweissmodificationen sich der Bestimmung entziehen können. Gegenwart an Salzen und gewissen Säuren hindert die Fällung des durch Kochen überhaupt fällbaren Eiweisses in keiner Weise, sondern ist sogar nothwendige Bedingung zum Zustandekommen einer möglichst vollständigen Fällung. Die Methode der Fällung durch Alkohol giebt gegenwärtig noch die genauesten Resultate. Die Haebler'sche Methode ist ihrer zu grossen Ungenauigkeit wegen nicht brauchbar. Die Hoppe-Seyler'sche Methode der Bestimmung mittels des Polarisationsapparats ist gleichfalls nicht wohl anwendbar, weil einmal der specifische Drehungswinkel für Eiweiss nach Controlversuchen der Scherer'schen und Berzelius-

schen Methode berechnet ist; und weil andererseits es höchst wahrscheinlich ist, dass im Harne verschiedene Eiweissmodificationen mit verschiedenem specifischen Drehungsvermögen neben einander vorkommen können. Die Anwendung der Méhu'schen Methode ist zu verwerfen, weil die Filtration bei ihr zu lange dauert, und schliesslich die Resultate doch viel zu grosse Fehler zeigen. Das reine Serumalbumin, wie es aus dem Blute gewonnen wird, ferner Caseïn der Milch und das Hühnereiweiss scheinen mit dem Tannin unter einem bestimmten Verhältnisse eine Verbindung einzugehen; bei diesen Eiweissformen ist es möglich, durch Titriren mit Tanninlösung den Eiweissgehalt nahezu richtig zu bestimmen. Bei Versuchen mit pathologischem Harne fielen die Resultate so verschieden aus, dass hier noch andere Factoren in Betracht kommen können, welche sich vorläufig noch der Beurtheilung entziehen. Vf. vermuthet, dass das Serumeiweiss beim Uebergange in den Harn seine Eigenschaften zum Theil wenigstens verändert, und in Folge dessen vielleicht auch das Verhältniss, in welchem es sich mit dem Tannin verbindet, ein wesentlich anderes wird, während die Gegenwart normaler Harnbestandtheile das Verhältniss, in welchem sich Serumeiweiss mit Tannin verbindet, nicht erheblich modificirt. (N. Jahrb. Pharm. **36**. 41.)

8. Technische Chemie.

Metallurgie.

Snelus, Ueber den *Heaton- und Sherman-Process.* Wie Analysen der Producte nachweisen, lässt sich nach keinem dieser Processe Phosphor hinreichend entfernen. (Brg.- u. Hüttenm. Z. **31**. 71.)

Danks *rotirender Puddelofen* ist zuerst im Jahre 1868 auf Cincinnati Railway Works bei 300 pfündigen Chargen versucht worden und hat bereits auf vielen amerikanischen Werken mit grösstem Erfolge Anwendung gefunden bei Chargen von 500—700 Pfd. Als Vortheile des Ofens werden nach vorliegenden Erfahrungen bezeichnet: grosse Ersparung an Arbeitslöhnen und Brennmaterial, bessere Eisenqualität, vortheilhaftes Ausbringen, 8—10 Chargen, von 5—10 Ctr., in 10 Stunden täglich; der Raffinirprocess ist sehr vollkommen, aller Phosphor, Schwefel und Silicium werden durch die Ausfütterung entfernt; die schwerste und sauerste Arbeit beim Puddeln wird durch Dampfkraft vollbracht, die Luppenbildung geht vor sich ohne Anwendung eines Gezähes durch die rotirende Wirkung selbst, die Theilung in kleinere Balls muss durch ein solches geschehen; die Kosten des Ofens sind denen eines gewöhnlichen Puddelofens nahezu gleich. Dem Erfinder des Ofens wurde auf der grossen Industrie-Ausstellung zu Cincinnati i. J. 1870 die goldene Medaille zuerkannt. Zum Eintragen des ganzen Satzes nebst Schlacke dient ein Einsatzlöffel mit 10 Fuss langem Stiele, mittels Krahnes zu bewegen. Die Luppe rollt auf eine Ausziehgabel, welche mittels Krahnes und Kette an- und ausgehoben, dann seitwärts gedreht wird, um auf die Transportgabel zu fallen, welche dieselbe der von Danks verbesserten Winslow'schen Luppenquetsche zuführt (alle diese Werkzeuge und Vorrichtungen sind in der Quelle durch Zeichnungen erläutert). Die gezängte Luppe wird mittels einer Hebelvorrichtung abgenommen, auf die Hüttensohle geworfen, mittels einer Gabel auf einen Transportkarren gehoben, auf diesem zum Wärmofen geführt und unter Ausscheidung von noch reichlicher Schlacke zu Luppenstäben ausgewalzt. (B. u Hüttenm. Z. **31**. 70.)

Photographie.

Carey Lea, Ueber das Verfahren mit *Bromsilber-Collodion.* (Phot. Arch. **13**. 38.)

W. T. Watson, *Eingebrannte Photographien.* (Phot. Archiv. **13**. 42.)

Woodbury's *neues Druckverfahren.* Eine Glasplatte wird mit Wachs abgerieben und mit einer dünnen Collodionschicht überzogen; auf diese wird eine Auflösung von Gelatine und doppeltchromsaurem Kali aufgegossen, welche eine gewisse Menge fein gepulvertes Glas, Schmirgel oder Kohle enthält. Nach dem Trocknen wird diese Schicht vom Glase entfernt, mit der Collodionseite auf das Negativ gelegt, und so dem Lichte ausgesetzt. Nach hinreichender Belichtung wird sie mittels Kautschuklösung auf eine Glasplatte aufgeklebt, sodann mit warmem Wasser gewaschen. Nach der Entwickelung löst man das Reliefbild von der Glasplatte wieder ab. Die Bezeichnung „Reliefbild" ist nicht ganz richtig, denn wir haben nun ein Bild, dessen höchste Lichter durch eine glatte polirte Fläche repräsentirt sind, und dessen Schattenpartien mehr oder weniger gekörnt erscheinen, und zwar genau dem Negativ entsprechend. Um nun dieses zarte Korn auf eine Metallplatte zu übertragen, giebt es keinen anderen Weg als die Anwendung einer hydraulischen Presse. Durch Einpressen des trocknen Bildes in eine weiche Metallplatte bleibt das zarteste Detail vollständig erhalten. Von der weichen Metallplatte wird eine galvanoplastische Contreform, und von dieser wieder ein eben solches Cliché erzeugt, welches sodann verstählt wird. — Ein anderes Verfahren zur Herstellung von Reliefkornbildern, welches von grosser Zukunft zu sein scheint, wird folgendermaassen ausgeführt: Man bereitet verschiedene Mischungen von

Chromgelatine wie oben, die sich nur durch die grössere oder geringere Feinheit der korngebenden Substanz von einander unterscheiden. Man lässt ein Blatt dünnes Papier auf der Mischung schwimmen, welche das gröbste Korn enthält; nach dem Trocknen lässt man es auf der zweiten Mischung mit dem mittleren Korn schwimmen, und nach nochmaligem Trocknen auf der mit dem feinsten Korn. Die Gelatineschicht wird unter dem Negativ belichtet, dann unter Wasser an einer fein polirten Stahlplatte befestigt, in warmem Wasser entwickelt und getrocknet. Das so erhaltene Bild wird ganz, wie oben angegeben, mittels hydraulischen Druckes auf eine weiche Metallplatte übertragen, und diese auf galvanoplastischem Wege clichirt. Die feinsten Töne erhalten auf diese Weise das feinste Korn, die tiefsten Partien das gröbste, während das mittlere Korn die Halbtöne wiedergiebt. Solches Papier kann ebenso wie Kohlenpapier ohne Chromsalz hergestellt und vor dem Gebrauche empfindlich gemacht werden. Je dichter das Negativ, um so stärker müsste man in diesem Falle die Auflösung von doppelchromsaurem Kali nehmen. (Phot. Arch. **13.** 27.)

Window, *Photolithographie.* Die Details eines neuen photolithographischen Verfahrens sind kürzlich veröffentlicht worden, welches sich von den früheren wesentlich unterscheidet. Wie jene eignet es sich nur zur Reproduction von Zeichnungen in Strichmanier, aber die Manipulationen sind so einfach, die Resultate so exact und vollkommen, dass ihm für manche Anwendungen wahrscheinlich der Vorrang gebührt. Das Osborn'sche oder James'sche Verfahren, welches so allgemeine Anwendung findet, gründet sich auf die Eigenschaft der mit doppeltchromsaurem Kali versetzten Gelatine, an den nicht vom Licht getroffenen Stellen Wasser zu absorbiren, und an den belichteten Stellen Druckerschwärze anzunehmen. Weisses Papier wird mit einer Mischung von Gelatine und doppeltchromsaurem Kali überzogen, und nach dem Trocknen unter einem Negativ belichtet. Dann wird das lösliche Chromsalz mit Wasser ausgewaschen. Wenn man das nasse Bild mit Druckerschwärze betupft, nehmen nur die den klaren Linien des Negativs entsprechenden Stellen des Papiers diese Schwärze an. — Das oben erwähnte Verfahren gründet sich auf die Eigenschaft der Gelatine, selbst in dünnen Schichten der fetten Schwärze Widerstand zu leisten, und darauf, dass diese Schwärze vom lithographischem Stein gern angenommen wird. Ein Stück gewöhnliches Gelatinepapier, wie man es zum Kohledruck verwendet, wird in bekannter Weise auf einem Bade von doppeltchromsaurem Kali empfindlich gemacht, und unter einer positiven Matrize des zu lithographirenden Gegenstandes belichtet. Nach hinreichender Belichtung wird das Papier einige Secunden in Wasser getaucht, mit der Gelatineseite auf einen reinen polirten lithographischen Stein gelegt und mehrmals mit dem Kautschukwischer angerieben, um das überflüssige Wasser fortzuschaffen. Einige Minuten später wird warmes Wasser (36° C.) aufgegossen, und hiermit das Bild ganz wie jedes Kohlebild entwickelt. Das Papier löst sich allmälig und kann nach einiger Einwirkung des warmen Wassers ganz fortgenommen werden Sodann giesst man das warme Wasser vorsichtig über den Stein, um sämmtliche löslich gebliebene Gelatine zu entfernen. Das hierdurch entstandene Bild ist natürlich negativ, weil die Matrize ein Diapositiv war. Nachdem man das Bild entwickelt hat, bis die Lichter ganz rein dastehen, übergiesst man den Stein mit Alaunwasser und lässt ihn trocknen. Nach dem Trocknen lässt sich schon erkennen, ob die Operation gelingen wird; das negative Bild muss ganz klar und scharf dastehen. Die Ränder des Steins werden nun in gewöhnlicher Weise gummirt und der Stein wird mit lithographischer Druckschwärze eingewalzt. Sobald dies geschehen, wird der Stein mit einem in Gummiwasser getauchten Flanelllappen gut abgerieben; die Gelatine, aus der das negative Bild bestand, wird hierdurch entfernt, und die fette Farbe bleibt nur an den anfänglich klaren Stellen zurück; wenn Alles richtig ausgeführt wurde, hat man ein vollkommenes Positiv von grosser Feinheit, das ganz wie eine gewöhnliche lithographische Zeichnung gedruckt werden kann. (Phot. Arch. 13. 25.)

Merget's neues photographisches *Druckverfahren mit Quecksilber* weicht von allen bis jetzt bekannten Druckmethoden in origineller Weise ab. Man übergiesst eine Kupferplatte mit Quecksilber, welches man mit Baumwolle gleichmässig vertheilt, bedeckt die amalgamirte Oberfläche mit Fliesspapier, legt ein gewöhnliches Diapositiv mit der Bildseite nach unten auf's Papier, präparirt inzwischen einige Stücke Papier, indem man sie auf eine Glasplatte legt, etwas von einer ammoniakalischen Silberlösung darauf giesst, diese gleichmässig ausbreitet und das Papier durch Ausdrücken zwischen Fliesspapier abtrocknen lässt. Dann wird das Glasbild, welches etwa $1/2$ Stunde auf der Kupferplatte gelegen hat, auf das Papier gelegt und im Copirrahmen festgepresst, worauf man es sogleich wieder herausnimmt. Es zeigt sich ein deutlicher Abdruck des Bildes. Die Silberlösung ist 50 p. c. stark. Statt derselben können auch Platin-Iridiumlösungen etc. dienen. (Phot. Arch. **13.** 37.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die den Aethylenplatinchlorürverbindungen entsprechenden Iridiumverbindungen, von Samuel P. Sadtler. Man erhält diese Verbindungen nur durch Reduction von Iridiumchlorid mit Alkohol, nicht durch directe Einwirkung von Aethylen auf Iridiumchlorid. Die Trennung des Iridiums von dem Platin geschah nach dem Vorgange Birnbaum's auf Grund der verschiedenen Krystallisationsfähigkeit des Iridium- und Platinbariumcyanürs. Um letztere beiden Verbindungen zu erhalten, soll man, nach Martius den mit Platin verunreinigten Iridiumsalmiak mit Cyankalium schmelzen. Diese Methode lieferte indess dem Verf. nur sehr geringe Ausbeuten, weil die dazu nöthige hohe Temperatur einen grossen Theil der neugebildeten Doppelcyanide wieder zerstört. Verf. verfuhr daher folgendermaassen: Man bringt wenig Cyankalium zum Schmelzen und trägt dann ein Gemenge des unreinen Iridiumoxydes mit feingepulvertem Cyankalium in kleinen Portionen nach und nach ein. Die geschmolzene Masse wird in Wasser gelöst, filtrirt, mit Salzsäure das überschüssige Cyankalium zerstört, dann mit schwefelsaurem Kupferoxyde gefällt. Der Niederschlag, der aus Platincyankupfer und Iridiumcyankupfer besteht, wird endlich mit Barytwasser zersetzt, und die gebildeten Bariumdoppelcyanüre durch Krystallisation getrennt. Das Bariumiridiumcyanür wurde dann durch Glühen zerstört, der Baryt mit heissem Wasser ausgezogen und das Iridium durch Königswasser in Iridiumchlorid verwandelt.

Letzteres wurde nun mit absolutem Alkohol behandelt und ergab dann auf Zusatz von Chlorammonium oder Chlorkalium verschieden krystallisirte Salze, die sich indess wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht vollkommen reinigen liessen. Es wurden folgende Salze erhalten: $IrCl_4(C_2H_4)_2(KCl)_2 + 3H_2O$, rothbraune Krystalle; $IrCl_2,C_2H_4,NH_4Cl + H_2O$, im auffallenden Lichte beinah schwarze, im durchfallenden Lichte grünlich-braune Nadeln, und $IrCl_4(C_2H_4)_2(NH_4Cl)_2$, in kleineren und helleren Nadeln krystallisirend wie das vorige Salz. (Chem. News **24**. Nr. 629. Decbr. 1871.)

Ueber Fluorsilber, von G. Gore. Die Fortsetzung der Untersuchungen des Verf. über das Verhalten des Fluorsilbers (vgl. C.-Bl. 1871. 277) ergab zunächst, dass beim Erhitzen von Fluorsilber mit Jod nicht, wie H. Kämmerer (C.-Bl. 1862. 523) annahm, freies Fluor entsteht. Es bildet sich Fluorjod und Jodsilber, oder, wenn man die Temperatur nahe zur Rothgluth steigert, ein Doppelsalz von Jodsilber und Fluorplatin durch Corrosion der Platingefässe. Fluorjod ist eine sehr flüchtige farblose Flüssigkeit, die Glas bei gewöhnlicher Temperatur angreift, auf Quecksilber und Platin nicht einwirkt, auf letzteres nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von schmelzendem Fluorsilber. Durch Wasser wird es augenblicklich zersetzt: $JFl_5 + 3H_2O = 5HFl + HJO_3$. Erhitzt man Fluorsilber mit reinem Kohlenstoff bis zur Rothgluth, so erleidet es keine Veränderung, es wird dagegen unter denselben Umständen durch Leuchtgas zu metallischem Silber reducirt, während Fluorwasserstoff und Tetrafluorkohlenstoff sich entwickeln. Flüssiges Cyan oder wasserfreie Blausäure zeigten keine Einwirkung, dagegen fand eine Zersetzung statt, wenn die genannten Körper gasförmig bei Rothgluth über Fluorsilber hinweggeleitet, oder in die wässrige Lösung dieses Salzes eingeleitet wurden. Schmelzendes Fluorsilber wird durch Schwefel unter Wärmeentwickelung rasch zersetzt. Es bildet sich Schwefelsilber und Fluorschwefel. Letzterer ist ein schweres farbloses Gas, bei gewöhnlichem Drucke und 0° noch nicht condensirbar. Es corrodirt Glas, raucht stark an der Luft, und zeigt einen starken unangenehmen Geruch. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man Chlorschwefeldampf über schmelzendes Fluorsilber hinwegleitet. Verf. hat noch die Einwirkung einer Reihe von anderen Substanzen, wie Chlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Bor, Silicium, Kieselsäure etc. auf Fluorsilber studirt, ohne indess viel andere Resultate, als solche die zu erwarten standen, zu erhalten. (Chem. News **24**. Nr. 630. Decbr. 1871.)

Ueber die Bestimmung von salpetriger Säure, speciell mit Rücksicht auf die Schwefelsäurefabrication, von W. Crowder und George E. Davis. Zur Bestimmung des Gehaltes der zum Auffangen der aus den Kammern entweichenden salpetrigen Säure dienenden Schwefelsäure an NO_3 sind verschiedene Methoden im Gebrauch. Die eine derselben gründet sich auf die Zersetzung von Harnstoff. Man lässt zu einer Harnstofflösung von bekanntem Gehalte so lange die mit NO_3 beladene Schwefelsäure hinzulaufen, bis ein herausgenommener Tropfen, mit Jodkalium und Stärke zusammengebracht, Bläuung erzeugt, ein Zeichen, dass aller Harnstoff zersetzt ist. Diese Methode ergab indess Crowder keine genügenden Resultate, weshalb er folgende Abänderung vorschlägt. Man bringt in einen gewöhnlichen Geissler'schen Kohlensäureapparat 20 Grm. Harnstoff oder 30 Grm. salpetersauren Harnstoff, gelöst in so viel Wasser, dass das Hauptgefäss des Apparates, das sonst zur Aufnahme des kohlensauren Salzes dient, etwa zur Hälfte gefüllt ist. In den für die Säure bestimmten Raum des Apparates kommt eine ebenfalls gewogene Menge der salpetrigen Schwefelsäure. Nachdem nun der ganze Apparat gewogen ist, lüftet man den Zapfen und lässt die Säure in die Harnstofflösung einlaufen. Man schüttelt dann um, so dass die Säure, die sich zunächst auf dem Boden des Gefässes geschichtet hat, mit der Harnstofflösung vermischt wird. Ist die hierauf eintretende Gasentwicklung vorüber, so erhitzt man, saugt, wenn kalt, Luft durch den Apparat und wägt. Da das Wasser in dem Apparate zurückgehalten wird, so besteht die Differenz

aus Stickstoff und Kohlensäure: $C_2N_2H_4O_2 + 2NO_2 = 2CO_2 + 4N + 4HO$. Es entsprechen also bei der Berechnung $2CO_2 + 4N = 2NO_3$. (Chem. News **24**. 237.)

DAVIS hat ebenfalls über Bestimmung der salpetrigen Säure in Schwefelsäure zu technischen Zwecken gearbeitet. Er vergleicht die Chlorkalk-Methode mit der Uebermangansäure-Methode und giebt verschiedene Verbesserungen an. (Chem. News **24**. Nr. 627. Decbr. 1871. u. **25**. 25.)

Zur Erkennung freien Alkalis in den Seifen und anderen alkalisch reagirenden Salzen, von W. STEIN. Zur Erkennung freien Alkalis in den gewöhnlichen Seifen schlug STAS zuerst Calomel (Quecksilberchlorür) vor, welches, mit der Lösung eines solchen zusammengerieben, bei Gegenwart von freiem Alkali zersetzt wird, so dass sich schwarzes Quecksilberoxydul abscheidet. Die Anwendung von Quecksilberchlorid anstatt des Calomels hat Verf. in mehrfacher Beziehung bequemer gefunden. Zunächst lässt sich dasselbe in Lösung verwenden, und wenn man will, kann man die Seife, ohne sie zu lösen, prüfen, indem man sie auf einem frischen Schnitte mit jener Lösung befeuchtet. Auch essigsaure Alkalien, phosphorsaures Natron und im Allgemeinen wohl alle Salze, deren Säure mit Quecksilberoxyd nicht ein gefärbtes unlösliches Salz bildet, lassen sich auf freies Alkali mit Quecksilberchlorid prüfen. Die Empfindlichkeit desselben ist jedoch nicht sehr bedeutend, denn eine Kalilösung, welche in 1666 Theilen 1 Thl. Kali enthielt, wirkte darauf nicht mehr ein; ebenso verhielt sich eine Lösung von kohlensaurem Natron, welche in 1200 Thln. 1 Thl. wasserfreies Salz enthielt. Die Gegenwart sehr grosser Mengen von Chlorkalium bewirkt, dass anstatt eines rothen, ein weisser Niederschlag, beziehentlich Trübung entsteht. Auch zur Auffindung freien Alkalis in der Harzseife, wie sie von den Papierfabriken benutzt wird, eignet es sich nicht. Für diesen Fall hat aber NASCHOLD das neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul als anwendbar erkannt und dieses ist sogar weit empfindlicher, als das Quecksilberchlorid. In einer Kalilösung, welche in 3332 Thl. 1 Thl. wasserfreies Kali enthielt, brachte es noch einen sehr deutlich wahrnehmbaren Niederschlag von Quecksilberoxydul hervor. Dagegen erwies es sich als unbrauchbar bei phosphorsaurem Natron und bei Gegenwart von sehr grossen Mengen von Chlorkalium. (Zeitsch. analyt. Chem.; Polyt. Notizbl. **26**. 360.)

Ueber die bei Verbindung von Säuren mit Basen entwickelte Wärme, von THOMAS ANDREWS. Verf. hat den Satz, den er bereits 1841 ausgesprochen hat, dass die bei der Verbindung von Säuren und Basen stattfindende Wärmeentwickelung durch die Base und nicht durch die Säure bestimmt werde, indem dieselbe Base bei Vereinigung mit äquivalenten Mengen verschiedener Säuren nahezu dieselbe Wärmemenge entwickele, durch neuere und genauere Versuche geprüft und wieder bestätigt gefunden. (Chem. News **23**. 1.)

Eine Reaction auf Phenol, von C. CRUMP. Verf. hat die Beobachtung gemacht, dass, wenn man einen Strom gewöhnliches Leuchtgas in ein Gemisch gleicher Theile Phenol und starker Schwefelsäure einleitet, ein rother in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher Farbstoff entsteht. Mit Alkalien entsteht eine blaue oder grüne Lösung. Eine ähnliche Substanz entsteht auch, wenn man eine Mischung von Phenol und Schwefelsäure einige Zeit bei gelinder Hitze mit dem 2—3fachen Volumen käuflichen Benzols digerirt. (Chem. News **24**. Nr. 630. Decbr. 1871.)

Ueber Eulyt und Dyslyt, von BASSET. Mit diesem Namen sind bekanntlich von BAUP zwei Körper bezeichnet worden, die man aus Citraconsäure erhalten kann. Verf. hat diese Versuche wiederholt. Behandelt man Citraconsäure, durch trockne Destillation der Citronensäure erhalten, mit starker Salpetersäure in kleinen Portionen auf einmal, so erhält man ein Oel, das beim Stehen fest wird. Dieses Product enthält die beiden fraglichen Körper, verunreinigt mit etwas gelbem Oel. Der Eulyt, der nur mit Schwierigkeit getrennt werden kann, ist in Alkohol löslicher als der Dyslyt. Er krystallisirt aus warmem Chloroform in Prismen, die bei 99,5° schmelzen und die Formel $C_6H_6N_4O_7$ besitzen. Mit Zinn und Salzsäure behandelt, wurde viel Chlorammonium und eine theerige Masse erhalten, die sich in Kali unter Entwickelung eines Geruches nach Picolin löste. Dyslyt, mit der Formel $C_8H_6N_4O_6$, ist weniger in Alkohol löslich und krystallisirt daraus in feinen langen Nadeln, die bei 180° schmelzen. Das erwähnte ölige Nebenproduct ist eine Nitroverbindung. (Chem. News **24**. Nr. 631. Decbr. 1871.)

Ueber ein Kupferphosphat von Cornwall, von R. H. CHURCH. Die Zusammensetzung dieses Minerales war:

Kupferoxyd	66,61,
Phosphorsäure	24,51,
Wasser	8,88

Es scheint hiernach mit dem Ehlit von BREITHAUPT identisch zu sein. (Chem. News **24**. Nr. 625. Novemb. 1871.)

Versuche über Entwickelung von Pilzen in wässerigen Lösungen von Weinsäure, von W. H. WOOD. Vf. behauptet, dass Pilzentwickelung in Weinsäure und in Citronensäure durch Kochen der Lösungen verhindert wird und nach dem Kochen auch dann nicht eintritt, wenn

man die Lösungen längere Zeit lose bedeckt an der Luft stehen lässt. (Chem. News 24. Nr. 626. Novemb. 1871.)

Ueber die Löslichkeit des phosphorsauren Kalks, von Charles P. Williams. Vf. hat die Löslichkeit des phosphorsauren Kalkes von verschiedener Abstammung (Apatit, Knochenmehl, Guano etc.) in kohlensäurehaltigem Wasser untersucht. (Chem. News 24. Nr. 631. Dec. 1871.)

Ueber Blei-Molybdate und Vanadate und ein neues Mineral von Leadshill, von Albert Schrauf. Verf. beschreibt ein vanado-molybdänsaures Bleioxyd von Leadshill, welches er seiner morgenrothen Farbe wegen *Eosit* nennt. (Chem. News 23. 280. 246.)

Ueber die auflösende Kraft von flüssigem Cyan, von G. Gore. Vf. hat mit Hülfe eines von ihm in der Abhandlung beschriebenen Apparates die Fähigkeit des Cyans als Lösungsmittel zu wirken untersucht. Von 132 der verschiedensten unorganischen und organischen Körper, die er der Einwirkung des flüssigen Cyans unterwarf, lösten sich nur 14 davon auf, und bei keinem einzigen zeigte sich eine starke chemische Einwirkung. (Chem. News 24. Nr. 631. Decbr. 1871.)

Ueber die Farben der Metalle, von C. A. Seely. Die glänzende weisse Farbe, welche die meisten Metalle mit Ausnahme von Kupfer und Gold zeigen, ist eine Folge ihrer Undurchdringlichkeit für Licht, welche es verhindert, dass das auffallende weisse Licht in einen reflectirten und einen dem ersten complementären durchfallenden Strahl zerlegt wird. Könnte man die Undurchsichtigkeit der Metalle nach und nach vermindern, so würde auch in demselben Maasse ihr optisch metallischer Charakter sich ändern. Man müsste also ein Lösungsmittel für Metalle haben, das nicht gleichzeitig eine chemische Einwirkung auf dieselben hätte. Ein derartiges Lösungsmittel für einige wenige Metalle ist die wasserfreie Ammoniakflüssigkeit. Setzt man letztere nach und nach zu den silberweissen Alkalimetallen, so verschwindet die weisse Farbe, und es tritt dafür Kupferroth auf, welches endlich dem Blau des durchgelassenen Lichtes weicht. Dieser Farbenwechsel von Kupferroth zu durchscheinendem Blau kann genau in derselben Weise bei Behandlung von reinem Anilinblau mit Alkohol beobachtet werden. Die Alkalimetalle sind also im reflectirten Lichte kupferroth, im durchgelassenen blau. (Ch. News 24. Nr. 624. Novbr. 1871.)

Technische Notizen.

Die Quecksilbergewinnung in Idria hat im Jahre 1870 die Ziffer von 6600 Ctr. im Werthe von 908,622 fl. erreicht, welche Höhe der statistische officielle Bericht nicht mit Unrecht dem vertragsmässig gesicherten Absatze zuschreibt. Das ärarische Quecksilberbergwerk Idria ist nämlich nicht, wie seinerzeit unrichtig von Zeitungen mitgetheilt worden war, an eine Privatunternehmung verpachtet, sondern steht jetzt, wie seit jeher, in ärarischer Regie; nur besteht ein Vertrag zur gesicherten Abnahme des Quecksilbers nach bestimmten, auf Grundlage der am Londoner Metallmarkte notirten Preise wöchentlich berechneten Preisen, welche sich im Jahre 1870 höher stellten, als sie seit 1866 gewesen waren. Die letzten fünf Jahre zeigen folgende Productionsziffer:

1866	Quecksilber	3278 Ctr.	9 Pfd.	im Geldwerth	461326 fl.	31 kr.
1867	„	4854 „	13 „	„ „	592474 „	64 „
1868	„	5121 „	59 „	„ „	572089 „	99 „
1869	„	5654 „	11 „	„ „	654631 „	75 „
1870	„	6600 „	— „	„ „	908622 „	— „

Die Durchschnittspreise der genannten Jahre waren 140, 127, 111, 116 und 137 fl. In den Vorjahren kommen höhere Preise vor, z. B. 157, 155, 126, 142, 143 fl. Von den Jahren 1861, 1862, 1863, 1864 und 1865 der Erzeugung aber überschritt nur 1861 u. 1864 die Zahl 4000 Ctr., blieb 1862 auf 2891 Ctr. und sank 1863 bis 1865 auf 3621 und 3024 Ctr. zurück. (Oestr. Zeitschr. 20. 89.)

Quecksilbergewinnung zu New-Almaden in Californien. Die Erze werden in grossen Schachtöfen mit Zwischenlagen von Holz geröstet, wie zu Idria, wobei ihr Kalkgehalt zur Austreibung des Quecksilbers mit beiträgt. Zur Condensation der Dämpfe dienen gemauerte Kammern. Die jährliche Production beträgt an 2 Millionen Kilogrm., à 100 Kilogr. zu 300 Frcs. Selbstkosten, 740 Frcs. Verkaufspreis in Californien und 654 Frcs. für den Export. Zu Almaden in Spanien producirt man jährlich 1 Million Kilogrm. Quecksilber bei einem Preise von 1000 bis 1200 Frcs. pro 100 Kilogrm.; seit 1865 beträgt die Production an 11 Millionen Kilogrm. (Brg.- u. Hüttenm. Z. 30.)

Howatson's Puddel- und Schweissöfen zu Round-Oak bei Dudley in Betrieb, beruhen auf dem Princip, die Verbrennungsluft in einem Raume um den Fuchs und den unteren Theil des Schornsteines sich erwärmen zu lassen und dieselbe dann in den Aschenfall und über den Rost zu führen. (Brg.- u. Hüttenm. Z. 31. 45.)

Ueber das Glühen und Beizen des Eisendrahtes von v. SCHWARZ. Das übliche Glühen des durch Ziehen hart gewordenen Drahtes in dichtverschlossenen gusseisernen Cylindern oder in ein oder zwei Blechtöpfen, welche noch in einen Gusseisentopf gesetzt werden, empfiehlt sich wegen leichterer Oxydation des Drahtes weniger, als das französische Verfahren, das Glühen in gut verschlossenen schmiedeeisernen Töpfen von 9 Linien Wandstärke vorzunehmen. Dieselben sind zwar theurer, als gusseiserne, haben aber eine dreifache Dauer, lassen wegen grösserer Dichte eine mindere Oxydation des Drahtes zu, haben grösseren Fassungsraum und erfordern weit weniger Brennmaterial. Die Behandlung so geglühten langsam erkalteten Drahtes mit Säure zur Entfernung des Glühspanes ist nur in geringem Maasse nothwendig. Das Beizen mit Säuren verringert die Qualität des Drahtes, namentlich werden Stahldrähte dadurch noch leichter brüchig, als Eisendrähte. In Altena lockert man durch Schwefelsäure nur den Glühspan etwas auf und entfernt denselben dann auf Polterbrücken. In Frankreich erhitzt man die Beize durch in Bleiröhren zugeleiteten Wasserdampf schärfer, um schon im Bleibottich den Glühspan vom Draht zu entfernen, worauf letzterer in einem Bottich von einem Wasserstrahl stark abgespritzt und dann in erhitztes Kalkwasser getaucht wird, aus welchem derselbe trocken hervorgeht. Salzsäure lockert den Glühspan rascher, als Schwefelsäure, ist aber nicht theurer. (Kärnthner Zeitschr. 1872. 10; B. u. Hüttenm. Z. 31. 55.)

Ein neues **Sprengmittel Fulminatin** besteht aus Nitroglycerin, absorbirt von 15 p. c. einer chemisch präparirten Substanz, welche beim Verbrennen sehr wenig schwarzen kohlenstoffreichen Rückstand liefert. Dynamit ist ärmer an Nitroglycerin und enthält 25 p. c. Infusorienerde, welche ein nicht so bedeutendes Absorptionsvermögen hat und nach der Explosion als weisses Pulver zurückbleibt. Das neue Sprengmittel ist von J. FUCHS auf der Redenhütte in Zabrze (Oberschlesien) versucht. (B. u. Hüttenm. Z 3 . 55.)

Nobel's neue patentirte Pulvermischungen wirken je nach den quantitativen Verhältnissen der Bestandtheile mehr oder weniger kräftig. Die stärkste Mischung besteht aus 68 Thln. salpetersaurem Baryt und 12 Thln. an Kohlenwasserstoffen reicher Kohle, getränkt mit 12 Thln. Nitroglycerin. Nahezu gleichkräftig ist die Mischung von 70 salpetersaurem Baryt, 10 Harz und 12 Nitroglycerin. Ein Zusatz von 5—8 p. c Schwefel erhöht die Wirkung beider. Die Entzündung geschieht durch Knallquecksilber mittels Zünder. (Wieck's Gew.-Ztg.; Brg.- u. Hüttenm. Z. 31. 55.)

Um beim **galvanischen Vernickeln** von Metallen, namentlich von Eisen und Stahl, einen fest anhaftenden und biegsamen Nickelüberzug zu erhalten, setzt KEITH der zur Vernickelung angewendeten Salzlösung eine kleine Menge des essig-, citronen- oder am besten weinsauren Salzes von Kali, Natron, Ammoniak, Magnesia oder Thonerde zu. Am zweckmässigsten wird von diesen Salzen dasjenige gewählt, dessen Basis dasselbe Alkali oder dieselbe alkalische Erde ist, die in dem zur Vernickelung angewendeten Doppelsalze vorhanden ist, z B. bei Anwendung eines Nickeloxydul-Ammoniaksalzes weinsaures Ammoniak etc.); auf 20 Liter einer wässerigen Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul-Ammoniak von 7° B. ist etwa 1 Liter einer wässerigen Lösung von neutralem weinsauren Ammoniak von ebenfalls 7° B. zu nehmen. (D. Ind.-Ztg. 1872. 58.)

Flüssig bleibende Zeichentusche nach v. WAGNER. Ein Stückchen alter Tusche wird bis zur Hirsekorngrösse pulverisirt, in heissem Wasser gelöst und ungefähr mit $^1/_{10}$ Vol. Glycerin versetzt. (Deut. Indust.-Ztg. 1872. 58.)

Berichtigung:

S. 2, Z. 32 v. unt. statt 24,5 l. —24,5.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

ANZEIGER.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 11. **Chemisches Central-Blatt.** 13. März 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Hann, Untersuchungen über die *Winde der nördlichen Hemisphäre* und ihre klimatologische Bedeutung. (Wien. Sitz.-Ber. **64**. 3.)

R. Clasius, Zur Geschichte der *mechanischen Wärmetheorie*. (Pogg. Ann. **145**. 132.)

G. R. Dahlander, Versuche, den *Ausdehnungscoëfficienten* von Metalldrähten bei ungleichen Spannungsgraden zu bestimmen. (Pogg. Ann. **145**. 147.)

J. Plateau, Ein Versuch in Betreff der Frage nach *Dampfbläschen*. (Pogg. Ann. **145**. 154.)

J. J. Müller, Ueber die *Fortpflanzung des Lichtes*. (Pogg. Ann. **145**. 86.)

B. Listing, Ueber das *Reflexionsprisma*. (Pogg. Ann. **145**. 25.)

O. E. Meyer, Versuch einer Erklärung der *anomalen Farbenzerstreuung*. (Pogg. Ann. **145**. 86.)

A. Kundt, Ueber *anomale Dispersion*. (Pogg. Ann. **145**. 67.164.)

L. Schönn, Ueber die Absorptionsstreifen des *Blattgrüns*. (Pogg. Ann. **145**. 166.)

J. C. Poggendorf, Versuche einer Theorie der *Elektro-Doppelmaschine*. (Pogg. Ann. **145**. 1.)

3. Anorganische Chemie.

Em. Zettnow, Ueber *chromsauren Baryt*. Vf. hat sauren chromsauren Baryt, $BaCr_2\Theta_7 + 2H_2\Theta$, dargestellt und aus seinen Versuchen scheint hervorzugehen, dass ausser diesem Salze und $BaCr\Theta_4$ keine anderen existiren. (Pogg. Ann. **145**. 167.)

C. Rammelsberg beschreibt einige *Doppelsalze des essigsauren Urans*. *Essigsaures Urankupfer*, $\left\{\begin{matrix} Cu.C_4H_6\Theta_4 \\ 4\,U\Theta.C_2H_3\Theta_2 \end{matrix}\right\} + 4\,aq.$ Krystallsystem: sechsgliederig-rhomboëdrisch. Die Krystalle in der Regel tafelartig, glänzend und glatt, smaragdgrün, vollkommen durchsichtig, luftbeständig. *Essigsaures Urankobalt*, $\left\{\begin{matrix} Co.C_4H_6\Theta_4 \\ 4\,U\Theta.C_2H_3\Theta_2 \end{matrix}\right\} + 6\,aq.$ Krystallform zweigliederig; sehr kleine hellbraune Krystalle; das Salz wird bei 130° violet und verliert fast alles Wasser (9 p. c. Verlust). (Pogg. Ann. **145**. 158.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

W. Städel, Ueber die *Chlorsubstitutionsproducte des Aethylchlorids*. Vf. berichtet über eine Fortsetzung seiner früheren Untersuchungen (C.-Bl. 1871. 402), wozu ihn die vorläufige Notiz von Wolters (C.-Bl. 1871. 565) veranlasst, obwohl seine Untersuchungen noch nicht zum Abschlusse gelangt sind. Von den Chlorsubstitutionsproducten des Aethylwasser-

stoffes, $\mathrm{C_2H_6}$, kennt man bis jetzt mit Sicherheit das *Aethylchlorid*, $\mathrm{C_2H_5Cl}$; *Aethylenchlorid*, $\mathrm{C_2H_4Cl_2}$; *Chloräthylenchlorid*, $\mathrm{C_2H_3Cl_3}$; *Dichloräthylenchlorid*, $\mathrm{C_2H_2Cl_4}$; *Trichloräthylenchlorid*, $\mathrm{C_2HCl_5}$; *Chlorkohlenstoff*, $\mathrm{C_2Cl_6}$; ferner *Aethylidenchlorid*, $\mathrm{C_2H_4Cl_2}$, und *Dichloräthylchlorid*, $\mathrm{C_2H_3Cl_3}$. Die jetzt bestehenden Ansichten über die Ursache der Isomerie chemischer Verbindungen lassen noch eine weitere Verbindung für möglich halten, nämlich eine dem Dichloräthylenchlorid isomere Verbindung. Ueber diese sind die Angaben sehr verschieden; ferner ist die Frage noch immer nicht definitiv entschieden, ob das erste Chlorsubstitutionsproduct des Aethylchlorids, das Monochloräthylchlorid, identisch mit Aethylidenchlorid ist oder nicht. Die Angaben, betreffend den Siedep. des Monochloräthylchlorids, sind so abweichend von einander, dass man einen sicheren Schluss daraus kaum ziehen kann. Uebrigens glaubt Vf., dass seine neueste Siedepunktsbeobachtung beim Monochloräthylchlorid die Wahrscheinlichkeit einer Verschiedenheit dieses vom Aethylidenchlorid ausschliesst. Er hat nämlich, nachdem er sein Monochloräthylchlorid durch Schütteln mit Quecksilber vom beigemengten Aethylchlorid befreit hatte (was, wie W. Wolters a. a. O. angiebt, sehr leicht geht), die ganze Masse (473 Grm.) bei 59°C. übergehen sehen, bei derselben Temperatur also, bei welcher Aethylidenchlorid siedet. Eine besonders angestellte Vergleichung von Monochloräthylchlorid (als Nebenproduct bei der Chloralbereitung erhalten) mit Aethylidenchlorid, wobei beide mit demselben Thermometer geprüft wurden, ergab absolute Identität der Siedepunkte beider ganz reinen Substanzen. Vf. kann demnach auch seinerseits bestätigen, dass Monochloräthylchlorid u. Aetylidenchlorid identisch sind, da sich die seither beobachtete Siedepunktsdifferenz bei seinen Verbindungen als nicht vorhanden erwies. Was den anderen bisher streitigen Punkt betrifft, so stehen sich folgende Angaben gegenüber. Regnault glaubte, die dem Dichloräthylenchlorid isomere Verbindung unter den Händen gehabt zu haben; er hatte sie erhalten bei der Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorid und gab ihren Siedepunkt zu 102°C. an. Seitdem ist von Geuther (Jen. Zeitschr. **6.** 228) und neuerdings von Wolters (a. a. O.) das Nichtauftreten eines bei 102°C. siedenden Körpers bei der Chlorirung des Aethylchlorids behauptet worden. Geuther suchte die fragliche Verbindung darzustellen und liess Chlor einwirken sowohl auf unreines Monochloräthylchlorid (erhalten durch Chloriren des Aethylchlorids) als auch auf unreines Dichloräthylchlorid. In beiden Fällen erhielt er eine bei 133—136°C. siedende farblose Flüssigkeit, welcher die Formel $\mathrm{C_2H_2Cl_4}$ zukam und die er als Dichloräthylidenchlorid ansprach. Auch Vf. beabsichtigte diese Verbindung darzustellen und leitete nicht getrocknetes Chlor in reines Dichloräthylchlorid. Durch fractionirte Destillation des von Salzsäure befreiten und getrockneten Productes konnte er eine Zerlegung desselben in folgende Theile bewirken: circa $^1/_3$ der ganzen Menge unverändertes Dichloräthylchlorid; circa $^1/_3$ der ganzen Menge Chlorkohlenstoff, $\mathrm{C_2Cl_6}$; das letzte Drittel bestand aus zwei Körpern: der eine siedet bei 157—159° und ist $\mathrm{C_2HCl_5}$, der andere siedet bei 127,5° und hat nach einer Chlorbestimmung die Formel $\mathrm{C_2H_2Cl_4}$. Es ist dies der durch die Theorie angezeigte, bislang noch nicht dargestellte Körper, das Trichloräthylchlorid. Das *Trichloräthylchlorid* ist eine farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser und hat einen dem des Chloroforms ähnlichen Geruch. Sein Siedepunkt liegt bei 127,5° (unc.). Die Differenz der Resultate Geuther's und seiner eigenen ist dem Vf. bis jetzt noch unverständlich, da er keinen Grund hat, an der Genauigkeit der Geuther'schen Beobachtung zu zweifeln. So viel steht übrigens fest, dass, wenn auch Geuther's Verbindung als eine reine chemische Verbindung charakterisirt ist, weder diese noch seine Verbindung Dichloräthylenchlorid ist. Das Dichloräthylenchlorid ist kürzlich von Paterno und Pisati (C.-Bl. 1871. 674) aus Dichloraldehyd durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid dargestellt worden; es siedet nach des Vf's. sehr genauer Angabe bei 147°. Ihm kommt zweifellos die Formel $\mathrm{CHCl_2.CHCl_2}$ zu u. es ist identisch mit dem von Berthelot und Jungfleisch (C.-Bl. 1870. 351) durch Einwirkung von Antimonsuperchlorid auf Acetylen erhaltenen Substanz. Die Verbindung aus Dichloraldehyd ist bei ihrer unzweifelhaften Constitution als eine Aethylenverbindung, als Dichloräthylenchlorid anzusprechen, wenn anders überhaupt die Eintheilung der obengenannten Chlorverbindungen in Aethylen- und Aethylidenderivate beibehalten werden soll. — Mit der Entdeckung des bei 127,5 siedenden Körpers wäre die noch vorhandene Lücke in der Reihe der Chlorsubstitutionsproducte des Aethylwasserstoffes ausgefüllt, da nunmehr alle theoretisch möglichen Verbindungen bekannt sind, deren Structurformeln, wie sie in Folgendem mitgetheilt sind, wohl von keinem Chemiker angezweifelt werden.

$CH_2Cl.CH_3$ Aethylchlorid 11,5°	$CHCl_2.CH_3$ Monochloräthylchlorid od. Aethylidenchlorid 59°	$CH_2Cl.CH_2Cl$ Aethylenchlorid 84°
	$CCl_3.CH_3$ Dichloräthylchlorid 74°	$CHCl_2.CH_2Cl$ Monochloräthylenchlorid 115°
	$CCl_3.CH_2Cl$ Trichloräthylchlorid 127,5°	$CHCl_2.CHCl_2$ Dichloräthylenchlorid 147°
	$CCl_3.CHCl_2$ Tetrachloräthylchlorid od. Trichloräthylenchlorid 158°.	$CCl_3.CCl_3$ Chlorkohlenstoff Schmelzp. 181°

Nach dieser Erörterung scheint die weitere Untersuchung der Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorid oder seine Substitutionsproducte, sowohl wie auf Aethylchlorid überflüssig zu sein. Es ist jedoch in der ganzen Frage noch ein Punkt, der genauerer Untersuchung bedarf, wenn wir die theoretisch interessante Seite der Sache klar übersehen wollen. Dem Vf. scheint es von Interesse zu sein, zu untersuchen, welche Verbindungen entstehen, wenn man einen der genannten Körper so mit Chlor behandelt, dass nur ein Atom Wasserstoff substituirt wird. Es ist das von Interesse zur Entscheidung der Frage, ob ein Glied der sog. Aethylenreihe in ein solches der Aethylidenreihe übergehen könne und umgekehrt, was weiter von Wichtigkeit ist für die Erkennung der Function eines in der Verbindung schon vorhandenen Chloratomes bei der Bestimmung des Platzes, den ein neu eintretendes Chloratom einzunehmen hat. Bei den Substitutionsproducten des Benzols gilt im Allgemeinen die Regel, dass das zweite Atom Chlor oder Brom das schon in der Verbindung enthaltene Atom Chlor oder Brom flieht. Bei dem Aethylchlorid ist es gerade entgegengesetzt, denn bei directer Substituirung von Wasserstoff durch Chlor lagert sich das zweite Chloratom neben das erste. In wie weit nun diese Anziehung oder Abstossung eintretender Chloratome durch schon vorhandene bei den fraglichen Körpern stattfindet, soll genau ermittelt werden. Zu diesem Behufe substituirt er in den einzelnen Chlorverbindungen ein Atom Wasserstoff nach dem anderen und untersucht die entstehenden Producte. Es werden diese Versuche die Erklärung liefern für die Entstehung von Aethylenverbindungen beim Chloriren von Aethylchlorid, wie sie von Geuther und auch von Wolters beobachtet wurde, während gerade das Anfangsglied der Aethylenreihe, das Aethylenchlorid, unter den Producten der Chlorirung des Aethylchlorids fehlt. (Ztschr. Chem. [N. F.] **7.** 513.)

C. Münder und **B. Tollens** geben weitere Mittheilungen über die aus Allylalkoholbromür erhaltene *Dibrompropionsäure* (1871. 625). Allylalkoholbromür, entweder völlig rein von 210—214° Siedep., oder nur durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, giebt bei gelindem Erwärmen mit Salpetersäure von 1,4—1,48 spec. Gew. neben rothen Dämpfen und einem braunen, aus zwei Schichten bestehenden Destillate entweder bei schwächerer Säure Krystalle von Dibrompropionsäure, oder bei stärkerer ein Oel, welches, mit kaltem Wasser gewaschen und dann im Wasserbade getrocknet, erstarrt. Die so erhaltene Säure lässt sich durch Krystallisation aus Salpetersäure oder durch wiederholtes Schmelzen und Pressen reinigen und zeigt die Zusammensetzung $C_3H_4Br_2O_2$. Sie bildet Krystalle, welche den schiefwinkeligen Systemen angehören und zwei ganz verschiedene, willkürlich durch Berührung mit zurückgehaltenen Portionen wieder zu erhaltende Formen zeigen, deren eine in durchsichtigen Rhomben, die andere in mehr säulenförmigen Krystallen anschiesst. Der Schmelzpunkt liegt bei 220—240°. In Wasser und Aether ist sie sehr leicht löslich, 1 Thl. Wasser löst bei 11° 19,5 Thle., 1 Thl. Aether bei 10° 3 Thle. Säure. Nach dem Schmelzp. halten Vff. die Säure für identisch mit der von Friedel aus Propionsäure erhaltenen Dibrompropionsäure, welche nach ihm bei 65° schmilzt. Sie muss also wie jene die Gruppe $COOH$ enthalten, folglich muss im Allylalkoholbromür das sich in Carboxyl umwandelnde Glied CH_2OH existiren und Vff. halten das Allylalkoholbromür für $CH_2Br—CHBr—CH_2OH$ und die Dibrompropionsäure für $CH_2Br—CHBr—COOH$. Zu näherer Vergleichung mit den entsprechenden, aus der Friedel'schen Säure darzustellenden Derivaten haben sie Salze und Aether der Säure bereitet. (Ztschr. Chem. [N. F.] **7.** 532.)

Otto Richter, Ueber die chemische Constitution des *Glykolalkohols* und seiner Heterologen, betrachtet im Lichte der Typo-„Nucleustheorie". (Chem. News **24.** 279.)

B. Tollens, Ueber das *Monoallylin* und den *Glycerinäther*. Vf. hat, um über die Richtigkeit der Angaben von Linnemann und von v. Zotta (C.-Bl. 1871. 818) und von Gegerfeld (C.-Bl. 1872. 4) zu entscheiden, von Neuem aus dem bei Rectification des rohen Allylalkohols aus 4 Pfd. Glycerin bleibenden Rückstandes Monoallylin dargestellt und hält in Folge dessen seine vor 2 Jahren gemachten Angaben über dasselbe (C.-Bl. 1870. 786) völlig aufrecht. Neben diesem hat er jedoch in dem genannten Rückstande auch den Glycerin-

äther gefunden. Auf früher angegebene Weise, nämlich durch Destillation, Abscheiden mit Pottasche, auch wohl unter Zusatz von etwas Aetzkali, und Fractionirung wurde das Monoallylin als bei 225—240° siedendes dickes Liquidum abgeschieden und analysirt. (Gef. früher 54,25, jetzt 54 Θ; früher 8,79 jetzt 8,46 H; ber. nach $Θ_6H_{12}Θ_3$ 54,55 Θ und 9,09 H.) Das Monoallylin zersetzt sich im Gegensatze zum Glycerinäther (s. u.) beim Destilliren theilweise unter Bildung von Allylalkohol und einem dicken syrupösen Rückstande. Der Allylalkohol wurde aus dem Destillate durch Abdestilliren des flüchtigen Antheiles, Abscheiden mit Pottasche u. s. w. als stechend riechende, bei 90—95° siedende Flüssigkeit (ferner eine bei 81—84° siedende, in Wasser nicht lösliche Flüssigkeit) erhalten, welche mit Jod und Phosphor Allyljodür und ferner Mercurallyljodür gab. Dieser Allylalkohol war vor der Destillation des bei 225—240° siedenden Productes nicht in demselben enthalten, da die vorher bei niederer Temperatur übergegangenen Fractionen bei gleicher Behandlung nichts ähnliches lieferten. Aus den niederen Fractionen des vom Vf. untersuchten Allyl-Alkohol-Rectificationsrückstandes wurde *Glycerinäther* erhalten. Derselbe ist eine farblose, fast geruchlose, mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbare Flüssigkeit. (Nach Linnemann und v. Zotta löst sich der Glycerinäther erst in 20 Thln. Wasser; bei Uebereinstimmung der sonstigen Eigenschaften ist jedoch wohl nicht an Identität zu zweifeln und jene Abweichung auf Beimengung eines schwer löslichen fremden Productes zu schieben.) Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird er zuerst wenig verändert, beim Concentrirtwerden der Flüssigkeit tritt jedoch bald Gelbfärbung und Entwickelung scharf riechender, ammoniakalische Silberlösung stark reducirender Dämpfe ein. — Das Entstehen des Monoallylins ist leicht zu erklären. Da es sich aus der Allylalkohol liefernden Glycerinmischung nur bei Anwesenheit von Salzsäure oder Salmiak bildet, so entsteht erst Monochlorhydrin, welches sich dann mit Allylalkohol zu Monoallylin und Salzsäure umsetzt, letztere bildet dann von Neuem Monochlorhydrin u. s. w. Das Monoallylin, als bei 225—240° flüchtig, geht mit dem Allylalkohol über und bleibt bei Rectification desselben wenigstens zum Theil unzersetzt zurück. Das Monoallylin, die Allylgruppe enthaltend, verbindet sich mit Brom, und dies Verhalten kann als gutes Unterscheidungsmittel zwischen ihm und dem Glycerinäther wie auch dem Glycerin dienen. Beim Eintröpfeln von Brom in eine wässerige Lösung von Monoallylin (1 Thl. in 6 Thln. Wasser) findet Entfärbung und Erwärmung Statt und es scheidet sich ein Oel ab, welches, mit Natron und Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, nicht erstarrte. Da weitere Reinigung unthunlich erschien, wurde es direct analysirt und gab 52,59 p. c. Brom, was nahe genug mit dem von der Formel $Θ_6H_{12}Br_2Θ_3$ geforderten 54,80 p. c. Brom übereinstimmt, um zu beweisen, dass 2 Br angelagert sind. Glycerinäther reagirt in wässeriger Lösung nicht auf Brom, der erste Tropfen Brom färbt die Lösung roth und es entsteht keine Oelabscheidung. Der wasserfreie Glycerinäther dagegen wird unter HBr-Entwickelung angegriffen. Aus der bei trockner Destillation des Oxalsäure-Glycerinrückstandes erhaltenen Flüssigkeit hat v. Gegerfeld das Monoallylin nicht abscheiden können, und zu ähnlichem Resultate war auch Vf. gelangt. Das bei 280—290° erhaltene Destillat wurde durch Abscheiden mit Pottasche und Destillation gereinigt und ergab etwas Glycerinäther, worauf bei 210° der sehr dicke Rückstand so stark zu schäumen und zu verkohlen begann, dass er die Destillation unterbrach. — Durch diese Versuche glaubt Vf. die Existenz und die Eigenschaften des Monoallylins von Neuem sicher gestellt zu haben. Ob zwischen ihm und dem Glycerinäther ein genetischer Zusammenhang besteht, müssen weitere Untersuchungen mit sehr grossen Mengen Material lehren. (Ztschr. Chem. [N. F.] 7. 528.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

B. Tollens bestätigt die Angaben Ed. Linnemann's und v. Zotta's (1871. 818) der Entstehung von *Phenol* bei der Darstellung des Allylalkohols *aus Glycerin*. Ferner hat er das als Nebenproduct erhaltene Akroleïnharz mit Kali verschmolzen und bestätigt die Angaben von Hlasiwetz und Barth (1866. 443), wonach sich ein Eisenchlorid violetroth färbender, in Wasser sehr löslicher Körper bildet, der sich mit Aether den Lösungen entziehen lässt und im Geruche auffallend an *Resorcin* erinnert, jedoch nicht krystallisirt. Phenol konnte nicht nachgewiesen werden. (Ztschr. Chem. [N. F.] 7. 531.)

Henry L. Armstrong bezieht sich auf eine kurze Notiz von W. Schneider (C.-Bl. 1872. 84) über einen bei der Nitration des flüchtigen Nitrophenols gleichzeitig mit dem bekannten *Dinitrophenol* entstehenden *isomeren Körper.* Schon im Mai vor. Jahres hat er in einer der chemischen Gesellschaft vorgelegten vorläufigen Notiz auf die Bildung eines isomeren Dinitrophenols* bei der Bereitung des Dinitrophenols nach der Vorschrift von Kolbe aufmerk-

* Armstrong bereitete eine grössere Menge Dinitrophenol nach Kolbe's Vorschrift und führte es behufs Reinigung in das Kalisalz über, wobei er ausser den charakteristischen Krystallen noch ein körniges lichtbraunes Kalisalz erhielt, von dem eine Nitroverbindung abgeschieden wurde,

sam gemacht, da aber die Reindarstellung dieses Isomeren, welches, wie er seitdem gefunden, ein constanter Begleiter des auf irgend welche Weise aus Phenol bereiteten (α) Dinitrophenols ist, sehr durch die Gegenwart harzartiger Producte erschwert wurde, wandte er sich zu der Untersuchung der aus den beiden Mononitrophenolen entstehenden Nitrationsproducte, in der Hoffnung, es noch leichter auf diese Weise zu erhalten. Es stellte sich auch bald heraus, dass, obschon immerhin in verhältnissmässig kleiner Menge, es sehr rein auf diese Weise zu erhalten war. Diesen Weg schlug Vf. daher ein, aber durch anderweitige Arbeiten verhindert, ist es ihm erst vor Kurzen gelungen, eine zur Untersuchung genügende Menge zu erhalten. Dieses (β) Nitrophenol schmilzt schon unter Wasser, worin es viel löslicher ist als die bekannte (α) Modification, auch lässt es sich leicht mit Wasserdämpfen verflüchtigen; seine Salze sind durchgängig von dunklerer Farbe als die entsprechenden aus α-Dinitrophenol, besonders charakteristisch ist das Magnesiumsalz, welches schön roth ist und die Erkennung der Gegenwart dieser isomeren Verbindung auf's schärfste sofort ermöglicht. Des Vf's vorige Angaben (a. a. O.) bezogen sich auf ein noch immer durch α-Dinitrophenol verunreinigtes Product. Die ausführliche Beschreibung seiner Versuche, sowohl des Verhaltens des β-Dinitrophenols gegen Chlor und Salpeters. wird Vf. in einer bald erscheinenden Mittheilung geben. (Zeitschr. Chem. [N. F.] **7**. 522.)

H. Hübner und **W. Schneider** beschreiben die *isomeren Dinitrophenole*, deren bereits von Letzterem (1872. 84) Erwähnung gethan ist, sowie deren Salze, ausführlicher. Als Ausgangspunkt wurden die Nitrophenole gewählt, welche nach dem Verfahren von Cook und Schmitt bereitet wurden. Zur Nitrirung des flüchtigen Nitrophenols wurde das von Körner angegebene Verfahren eingeschlagen und zwar wie folgt: 1 Thl. Nitrophenol, in nicht grösseren Mengen als 20—25 Grm., da die Wirkung sonst zu heftig wird, übergiesst man mit dem gleichen Gewichte Salpetersäure (spec. Gew. 1,37), ein kleiner Ueberschuss von Salpetersäure schadet nicht und erwärmt bis zur eintretenden Umsetzung. Dieselbe verläuft äusserst stürmisch, weit heftiger als die bei der Nitrirung der Orthonitrophenols. Nachdem die Zersetzung vorüber ist, bilden sich zwei Schichten. Die obere aus Salpetersäure, die untere, bestehend aus einem dicken Oele, welches erst bei Temperaturerniedrigung zu einer breiigen, rothbraunen, krystallinischen Masse erstarrt. Um die Salpeters. zu entfernen, wird die Masse mehrere Male mit sehr kaltem Wasser, am besten Wasser von 0°, gewaschen. Das so erhaltene Product besteht hauptsächlich aus *α-Dinitrophenol* (die Vff. nennen so das von Körner entdeckte Dinitrophenol), einem neuen *φ-Dinitrophenol*, mehr oder minder grossen Mengen von *Pikrinsäure*, sowie unangegriffenem *Nitrophenol*. Um das Nitrophenol zu entfernen, haben sie das Gemenge in einem geräumigen Kolben mit viel Wasser übergossen, so lange der Destillation unterworfen, als sich noch ein Geruch von Nitrophenol wahrnehmen liess. Im Destillate befindet sich dann hauptsächlich Nitrophenol sowie etwas Dinitrophenol. Das Gemenge verwendet man am besten beim Nitriren neuer Mengen von Nitrophenol. Zur Trennung der im Rückstande befindlichen Säuren wurde folgendes Verfahren als das geeignetste gefunden. Dasselbe gründet sich auf die verschiedene Löslichkeit der Barytsalze. Das β-Dinitrophenolbarium ist am schwer löslichsten, es löste sich sehr wenig in 30—40° warmem Wasser, etwas mehr in kochendem. Das α-Barytsalz löst sich dagegen leicht in Wasser von gleicher Temperatur. Hierdurch ist der Weg zur Trennung der beiden Dinitrophenole gegeben. Um die Bariumsalze darzustellen, wurde der Destillationsrückstand mit reinem kohlensauren Baryt gekocht. Aus den erhaltenen Barytsalzen kann man leicht unter Berücksichtigung der oben erwähnten Punkte das β-Dinitrophenolbarium ausscheiden. Das erhaltene rohe Salz krystallisirt man so oft um, bis es feine Nadeln bildet. Die Trennung der beiden Barytsalze lässt sich noch vereinfachen, wenn man ihr Verhalten gegen kochenden 90 gräd. Alkohol benutzt. Das β-Dinitrophenolbarium ist nur spurenweise, das α-Salz hingegen ziemlich leicht in demselben löslich. Die Trennung ist eine fast quantitative. — *β-Dinitrophenol* (Schmelzp. 64°.) Zur Bereitung der freien Säure zersetzt man eine kochende, möglichst gesättigte Lösung des β-Dinitrophenolbariums mit Salzsäure. Die Säure fällt theils in Oeltropfen, welche beim Erkalten krystallinisch erstarren, theils krystallisirt sie in feinen Nädelchen aus. Aus Wasser krystallisirt β-Dinitrophenol in feinen kurzen, an beiden Enden zugespitzten hellgelben Nadeln, aus Chloroform in langen derben Nadeln. In Wasser von gewöhnlicher Temperatur ist es etwas löslich, etwas mehr als die α-Säure, in kochendem hingegen weniger löslich als das α-Dinitrophenol. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ist

---

welche, zwar identisch in der Zusammensetzung, doch ganz verschieden in den Eigenschaften von dem gewöhnlichen Dinitrophenol ist. Es ist ziemlich löslich in heissem Wasser, woraus es erst nach längerer Zeit in glänzend gelben Spiessen sich ausscheidet; es schmilzt unter Wasser zu einem Oele und bildet, wenn trocken, gelblichbraune, fettig anzufühlende Schuppen; sein Schmelzpunkt ist etwa 90°. Das gewöhnliche Dinitrophenol ist sehr schwer löslich in Wasser, scheidet sich aus solcher Lösung sehr schnell aus, schmilzt nicht unter Wasser wenn erhitzt, bildet, wenn trocken, ein blass schmutziggelbes sandiges Pulver und schmilzt bei 113°. (Ber. Chem. Ges. **4**. 581.)

β-Dinitrophenol leicht löslich. Der Schmelzp. der reinen Verbindung liegt bei 63—64°. Das β-Dinitrophenol schmilzt unter Wasser. Es ist mit den Wasserdämpfen weniger flüchtig als das α-Dinitrophenol. Beim vorsichtigen Erhitzen ist β-Dinitrophenol unzersetzt flüchtig. Die β-Säure bildet eine Reihe prachtvoller Salze, welche sich in ausgezeichneter Weise verschieden von denen der α-Säure verhalten. Ausser durch Farbe, verschiedene Löslichkeit, Krystallform etc. unterscheiden sie sich von den α-Salzen besonders dadurch, dass sie theils wasserfrei, theils nur in einem bestimmten und zugleich von den Salzen der isomeren Reihe verschiedenen Verhältnisse mit Wasser krystallisiren, während fast jedes α-Salz 2—3 Verbindungen mit verschiedenen Mengen Krystallwasser eingeht. Folgende Salze werden beschrieben: Das Barium-, Kalium-, Natrium-, Magnesium- und das Bleisalz. — *o-Dinitrophenol* aus mit Wasserdämpfen nicht flüchtigem Orthonitrophenol. Dasselbe wurde dargestellt, um die β- und α-Säure aus dem Nitrophenol damit vergleichen zu können. Um es zu erhalten, wurde nach der Vorschrift von Körner verfahren, welche eine sehr gute Ausbeute liefert. Die gereinigte Säure schmilzt stetig bei 113—114°. Sie krystallisirt aus Wasser in dünnen, gelblichweissen, farnkrautähnlichen Blättchen. Sehr wenig in kaltem, mehr in kochendem Wasser und Alkohol löslich; leicht in Benzol, Chloroform und Aether, jedoch bedeutend weniger als die β-Säure. Das α-Dinitrophenol schmilzt nicht unter Wasser. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtiger als die β-Säure. Da die Salze der α-Säure noch wenig untersucht waren, so wurden die Hauptsalze derselben einem genaueren Studium unterworfen. Als besonders bezeichnendes Merkmal der α-Salze tritt die Eigenschaft hervor, mit Wasser in verschiedenen Verhältnissen zu krystallisiren. Folgende Salze wurden dargestellt: das Barium-, Kalium-, Natrium-, Magnesium- und Bleisalz. — *α-Dinitrophenol* aus mit Wasserdampf flüchtigem Nitrophenol. Die Gewinnung desselben siehe beim Dinitrophenol. Das bei der Trennung der beiden Säuren erhaltene lösliche Barytsalz kann durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden. Die kochende Lösung desselben durch Salzsäure zersetzt, giebt die freie Säure. Sie schmilzt stetig bei 113—114°. Krystallisirt aus Wasser in gelblichweissen farnkrautähnlichen Blättchen. Schmilzt nicht unter Wasser und verhält sich im Uebrigen genau so wie das α-Dinitrophenol aus Orthonitrophenol. Durch Betrachtung folgender Salze wird die Gleichheit beider Säuren ausser Frage gestellt. Untersucht wurden das Barium- und Kaliumsalz. Vff. geben eine tabellarische Zusammenstellung der Barium-, Kalium-, Natrium-, Magnesium- und Bleisalze dieser drei Nitrophenole. (Ztschr. Chem. [N. F.] **7**. 523.)

L. Henking haben *Trinitrophenol aus α- und β-Dinitrophenol* (s. d. vorstehende Mittheil. von Hübner und Schneider) dargestellt. Das bekannte α-Dinitrophenol, sowie das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene β-Dinitrophenol wurden durch starke Salpetersäure weiter nitrirt. Man konnte aus beiden Verbindungen leicht die *bekannte Pikrinsäure* erhalten. Die Schmelzpunkte der beiden Pikrinsäuren stimmen sehr genau überein; sie schmelzen bei 120°. Zur weiteren Vergleichung wurde von beiden Säuren das Bariumsalz dargestellt und der Wassergehalt desselben bestimmt. (Ztschr. Ch. [N. F.] **7**. 528.)

Henry E. Armstrong, Ueber die Einwirkung von *Salpetersäure auf die Dichlorsulphosäuren. Dichlorphenolparasulphos.* $\Theta_6H_2Cl_2.\Theta H.S\Theta_3H$. Das Kaliumsalz dieser Säure wurde nach der von Kolbe und Gauhe angegebenen ausgezeichneten Methode durch Einwirkung von 22 Thln. gewöhnlicher conc. Salzsäure auf ein inniges Gemenge von 3 Theilen chlorsaurem Kalium und 10 Thln. phenolparasulphosaurem Kalium dargestellt, dann nach gehöriger Reinigung mit sehr überschüssiger Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. zersetzt, wobei allmälig Lösung stattfand, die unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, aber unter Entwickelung von nur wenig Gas, stattfand. Sodann wurde das gehörig gereinigte Salz mit überschüssiger Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. behandelt, wodurch die *Nitroverbindung* $\Theta_6H_2(N\Theta_2)_2Cl.\Theta H$ entstand. Durch Vergleichung mit fünf bekannten Dinitrophenolen ergab sich, dass dieselbe identisch mit dem β-Dichlorphenol von Faust und Saame (C.-Bl. 1870. 332) war. Ausser dem von F. und S. beschriebenen Salze hat Vf. noch eine Anzahl anderer Salze dargestellt. Das *Kaliumsalz*, $\Theta_6H_2(N\Theta_2)_2Cl.\Theta K$ + aq., krystallisirt aus heissem Wasser in Gruppen von kurzen, glänzenden gelben Nadeln. Das *Natriumsalz*, $\Theta_6H_2(N\Theta_2)_2Cl.\Theta Na_4$ + $1\frac{1}{4}$ aq., scheidet sich aus conc. Lösung in Büscheln von kurzen gelben Nadeln. Das *Ammoniumsalz*, $\Theta_6H_2(N\Theta_2)_2Cl.\Theta NH_4$ + $1\frac{1}{2}$ aq., Gruppen von kurzen, dünnen hellgelben Nadeln; ausserordentlich schwer löslich in kaltem Wasser. *Bariumsalz*, $[\Theta_6H_2(N\Theta_2)_2Cl.\Theta]_2Ba$ + $9\frac{1}{2}$ aq.; Gruppen von dünnen, goldgelben, glänzenden prismatischen Nadeln, verlieren an der Luft ihren Glanz und werden, bei 150° getrocknet, scharlachroth. *Calciumsalz*, $[\Theta_6H_2(N\Theta_2)_2Cl\Theta]_2Ca$+7 aq., lange, glänzende hellgelbe Nad. *Magnesiumsalz*, $[\Theta_6H_2(N\Theta_2)_2Cl\Theta]_2Mg$ + 7 bis 10 aq., Gruppen von langen, haarfeinen, hellgelben Nadeln; verlieren an der Luft ihren Glanz und sind im wasserfreien Zustande ziegelroth. Der Krystallwassergehalt hängt von der Concentration der Lösung ab. *Kupfersalz*, $[\Theta_6H_2(N\Theta_2)_2Cl\Theta]_2Cu$ + aq., lange, haarfeine, verästelte, seideglänzende, gelbgrüne Nadeln, beim Trocknen dunkelbraun werdend, aber an feuchter Luft ihre ursprüngliche Farbe annehmend. — Die Entstehung dieser Nitroverbindung aus der Dichlorphenolparasulphosäure zeigt, dass nicht allein die Gruppe $S\Theta_3H$, sondern auch das eine der beiden Chloratome durch $N\Theta_2$ ersetzt wird. Trägt man

dagegen bei der Reaction dafür Sorge, dass die Temperatur während der Reaction nicht über 5° steigt, so ist das Resultat ein anderes. Es finden nämlich in diesem Falle zwei Reactionen nebeneinander Statt: bei der ersten tritt die Gruppe NO_2 ein und die Gruppe SO_3H aus, indem SEIFART's Orthonitrodichlorphenol (C.-Bl. 1870. 332) entsteht; bei der zweiten wird ein Chloratom einfach durch die Gruppe NO_2 ersetzt unter Bildung von *Nitrochlorphenolsulphosäure*, von der das neutrale und das saure Kaliumsalz: $C_6H_2(NO_2)Cl.OK.SO_2OK$ und $C_6H_2(NO_2)Cl.OH.SO_2OK + \frac{1}{2}$ aq. dargestellt wurden. — Als Vf. endlich zum Nitriren eine verdünntere Salpetersäure anwendete, so wurde unter beträchtlicher Wärmeentwickelung nahezu reines *Orthonitrodichlorphenol* erhalten; das Filtrat davon gab nach dem Erhitzen eine Quantität Dinitrochlorphenol. Wurde die Salpetersäure zu der vorher auf 50—60° erhitzten Lösung des Salzes gesetzt, so stieg die Temperatur noch höher und man erhielt ein Gemenge von Orthonitrodichlor- und Dinitrochlorphenol. Wenn endlich die Mischung nach dem Zusatze der Säure zum Sieden erhitzt wird, besteht das Product fast ganz aus Dinitrochlorphenol.

Dichlorphenolmetasulphosäure. Durch Behandlung des Kaliumsalzes dieser Säure mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium (wie oben beschr.) wurde neben den Kaliumsalzen des Dinitrochlorphenols und des Orthonitrochlorphenols ein prächtiges rothes Salz erhalten, welches durch Zersetzung mit verdünnter Salpetersäure ein *Nitrodichlorphenol* in Form eines gelben krystallinischen, in Wasser kaum löslichen Pulvers lieferte, das bei 121—122° schmolz, aber schon unter dieser Temperatur leicht sublimirte. Die Verbindung ist identisch mit der von FISCHER (C.-Bl. 1870. 329) durch Nitrirung von Dichlorphenol und von SCHMITT und GLUTZ (C.-Bl. 1869. 212) durch Chlorirung von Nitrophenolparasulphosäure erhaltenen. Dargestellt wurden das Kalium- und Bariumsalz, jenes wasserfrei, dieses mit 2 aq. krystallisirend. Es ist wohl kaum zweifelhaft, dass dieses Nitrodichlorphenol das einzige Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Dichlorphenolmetasulphosäure ist.

Nitrochlorphenolsulphosäure. Wenn das oben erwähnte Kaliumsalz dieser Säure für sich oder in wässeriger Lösung mit Salpetersäure von 1,36 spec. Gewicht gelinde erwärmt wird, so verwandelt es sich leicht in Dinitrochlorphenol vom Schmelzp. 110—111°. Bei Einwirkung von Chlor auf die kalte wässerige Lösung wird Nitrodichlorphenol gebildet, welches sich als gelbes Pulver abscheidet. Das Kaliumsalz krystallisirt in flachen tiefrothen Nadeln, welche von dem gleich zusammengesetzten, durch Nitrirung von Dichlorphenol erhaltenen Kaliumsalze nicht zu unterscheiden sind. Das mit verdünnter Salpetersäure daraus abgeschiedene Phenol schmolz bei 122—123°, das aus Dichlorphenol bei 121—122°. Das Kaliumsalz war wasserfrei.

Orthonitrodichlorphenol löst sich in warmer Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. unverändert auf, geht dagegen mit einer Säure von 1,45 spec. Gew. theilweise Zersetzung ein unter Entwickelung rother Dämpfe; rauchende Säure von 1,5 spec. Gew. bewirkt diese Zersetzung noch rascher. Durch mehrstündige Digestion mit rauchender Salpeter- und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und nachherigem Verdünnen mit viel Wasser wird eine kleine Quantität eines harzigen Körpers erhalten, der lange gelbe Nadeln mit dem Schmelzp. 120° liefert. Diese hält Vf. für Dichlorchinon, $C_6H_2Cl_2O_2$. — Die Umwandlung des Mononitrodichlorphenols in Dinitromonochlorphenol gelingt nur dann, wenn man zu einer gesättigten siedenden Lösung desselben eine kleine Menge Salpetersäure von 1,45 spec. Gew. setzt, noch 2—3 Stunden kocht und dann abkühlt. — Erhitzt man das Orthonitrodichlorphenol bis zu seinem Schmelzpunkte, so zersetzt es sich unter Entwickelung von einem Gase, welches aus 1,4 p. c. Stickstoff und 98,6 p. c. Stickoxyd besteht, und in dem kälteren Theile der Röhre condensirt sich zuerst Wasser und später eine, in langen gelben Nadeln sublimirende Substanz. Dabei bleibt eine schwarze, harzige, in Wasser unlösliche, in Alkohol etwas lösliche Masse zurück. Vf. ist der Ansicht, dass die Zersetzung nach: $2C_6H_2(NO_2)Cl_2OH = 2C_6H_2Cl_2O_2 + H_2O + N + NO$ stattfindet, wonach also Dichlorchinon entsteht. Vf. macht zum Schlusse darauf aufmerksam, dass die von PETERSEN vor Kurzem ausgesprochenen Ansichten über die Constitution der Nitrophenole (C.-Bl. 1871. 383) nicht richtig sein können. Denn dieser nimmt folgende Formeln an:

		1 2 3	4	5	6
Orthonitrodichlorphenol,	Schmelzp. 125°	$C_6\{(HO)(NO_2)Cl$	Cl	H	H
Orthochlordinitrophenol,	Schmelzp. 111°	$C_6\{(HO)Cl$ H	H	(NO_2)	(NO_2)

Die Versuche des Vf's beweisen dagegen, dass das erstere diese Constitution nicht haben kann. Allerdings muss die Nitrogruppe darin die Orthostelle (2) haben wegen der Bildung aus Orthonitrophenol (SEIFART), wofür auch die leichte Umwandelung in Dichlorchinon und die Leichtigkeit, mit welcher es beim Erhitzen unter Stickoxydentwickelung zersetzt wird, spricht. Aber in der Dichlorphenolparasulphosäure, aus welcher es entstanden ist, hat die Gruppe SO_3H die Parastellung (4) und es ist deshalb unmöglich, dass das eine der beiden Chloratome an Ort (4) stehen kann, wenn keine molekulare Umlagerung stattgefunden hat. (Journ. Chem. Soc. [2] 9. 1112.)

B. Tollens, Versuche *zur Synthese der Parabansäure.* Die Arbeiten von HENRY

(C.-Bl. 1871. 626) und von Jacobsen und Emmerling (C.-Bl. 1872. 101) veranlassten Vf., auf einen bis jetzt freilich vergeblichen Versuch hinzuweisen, auf den er durch das Studium der interessanten Abhandlung Maly's über substituirte Thiosinnamine aufmerksam gemacht wurde. Wenn sich Harnstoff, analog dem Thiosinnamin, mit $2CN$ verbindet und nachher mit verdünnter Schwefelsäure $2CO$ aus dem Cyan gebildet werden, erhält man die Gruppe $CO<^{NH-CO}_{NH-CO}>$ oder *Parabansäure*. Ein vorläufiger Versuch, mit wässerigen Lösungen angestellt, hat dem Vf. vor längerer Zeit kein Resultat ergeben, doch behält er sich vor, auf den Gegenstand zurückzukommen. (Ztschr. Chem. [N. F.] 7. 533.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Gladstone, Ueber *ätherische Oele*, eine Fortsetzung früherer Untersuchungen des Vf's. (vergl. C.-Bl. 1863. 575), namentlich über physikalische Eigenschaften der ätherischen Oele. (Chem. News **24**. 283.)

Ewald Hering, Ueber eine *reflectorische Beziehung zwischen Lunge und Herz*. (Wien. Sitz.-Ber. **64**. 333.)

Dumas, *Ueber die Constitution der Milch und des Blutes*. Ein populärer Vortrag, in welchem der Vf den Ansprüchen von Ununterrichteten, die namentlich während der Belagerung von Paris an die Leistungsfähigkeit der organischen Chemie gestellt wurden, entgegentritt, und zeigt, wo vorderhand die Grenzen der Synthese sogen. organischer Körper liegen. (Bull. de la Soc. d'Encouragement 2. Sér. 18. 373.)

Friedlinger, Welche Zellen in den *Pepsindrüsen* enthalten das *Pepsin?* (Wien. Sitz.-Ber. **64**. 325.)

Wurm, Ueber *Tetronerythrin*, einen neuen organischen Farbstoff. Reibt man die „Rose" (den rothen warzigen Fleck über den Augen) des Auer- und Birkhahnes mit einem weissen Tuche, so erhält man in letzterem einen rothen Fleck. Vf. gewann durch Ausziehen mit Chloroform und Verdunstenlassen desselben eine Quantität des darin enthaltenen Farbstoffes und schickte denselben behufs weiterer Untersuchung an Bischoff in München. Derselbe gab darüber folgende Mittheilung: „Diese ‚Rose' ist eine eigenthümliche Epidermisformation des oberen Augenlides dieser Vögel. Die Haut ist hier zu mehr oder weniger starken kegelförmigen Papillen entwickelt. Diese Papillen sind von einem sehr reichen Blutgefässnetze durchzogen, welches einen eigenthümlichen Charakter besitzt, indem die Capillarien alle stark geschlängelt und gewunden verlaufen und ein dichtes Maschennetz bilden. Diese gefässreiche Matrix ist nun von einem starken Epithelium bedeckt, dessen tiefere Schichten, das sogen. Rete Malpighi, den Farbstoff enthalten, während die oberflächliche Schicht farblos ist. Es ist ein sogen. Pflasterepithel, d. h. die Zellen sind polygonal gegen einander gedrängt und abgeplattet und übereinander geschichtet. Kali causticum oder conc. Mineralsäuren machen die ungefärbten Epithelialzellen aufquellen und sich loslösen. Der Farbstoff ist, soweit ich an den schon in starkem Weingeiste gelegenen Präparaten erkennen konnte, theils gelöst in den tiefen Schichten der Zellen selbst, theils in zahlreichen Körnchen enthalten, welche den Charakter von Zellenkernen haben. (Das Abfärben an Tuch oder Papier kommt also durch Zerstörung des Epithels und Austritt der farbigen Körnchen zu Stande. D. Vf.) Das Kali causticum verändert den Farbstoff eigentlich nicht, wenn er gleich etwas heller wird. Conc. Schwefels. macht ihn erst schön indigblau, dann schwarz. Salpeters. macht ihn gleich schwarz (in des Vf's. Versuchen gelb). Beim längeren Liegen der ‚Rose' in conc Weingeiste löst sich der Farbstoff doch auch. Die Papillen blassen ab und der Weingeist färbt sich. Ich finde zwar ebenfalls wie Sie, dass Chloroform den Farbstoff auszieht und sich färbt, allein sonderbarer Weise verliert sich die Färbung bei mir (Versuche an einem bayerischen Hahne) nach dem Verdunsten des Chloroforms ganz, während Ihr Farbstoff sich gut erhalten hat auch nach mehrmaligem Lösen in Chloroform. Ich habe Hrn. v. Liebig gebeten, ein paar Versuche mit dem Farbstoffe zu machen, und ich denke, es wird Ihnen Vergnügen machen, wenn ich Ihnen seine schriftliche Antwort hier beilege. Wir haben es darnach nicht mit Hämatoidin, sondern mit einem eigenthümlichen Farbstoffe zu thun." v. Liebig spricht sich darüber folgendermaassen aus: „Die wenigen Versuche, die ich mit dem mir übersandten Farbstoffe machen konnte, zeigen, dass es eine Substanz eigener Art ist und dass die Farbe nichts gemein mit dem Blutfarbstoffe oder Hämatoidin hat; er löst sich in Schwefelkohlenstoff und Aether u. hinterlässt bei Behandlung mit letzterem eine geringe Menge einer farblosen Substanz. Der durch Verdunstung des Aethers wieder erhaltene Farbstoff schmilzt leicht, wie etwa Wachs, und erstarrt beim Erkalten körnig ohne deutliche Krystallisation. In alkalischen Laugen ist er in der Kälte nicht löslich, leicht in heisser Salpetersäure unter Zersetzung; ohne die dem Hämatoin entsprechende Färbung zu zeigen; die salpeters. Lösung hinterlässt einen weissen wachsartigen Rückstand. Es ist jedenfalls ein ganz interessanter Körper." (Pogg. Ann. **145**. 170.)

J. **Nowak** hat zahlreiche *Stickstoffbestimmungen verschiedener Fleischsorten* (Pferd, Hund, Rind, Mensch) ausgeführt und sich dazu sowohl der Varrentrapp-Will'schen Methode als auch einer etwas modificirten Methode der Kupferoxydverbrennung (S. 171) bedient. Die Resultate sind folgende:

Thiergattung und Individuum	Trocken-substanz	Stickstoffgehalt der Trockensubstanz		Thiergattung und Individuum	Trocken-substanz	Stickstoffgehalt der Trockensubstanz	
		Verbrennung mit Natronkalk	Verbrennung mit Kupferoxyd			Verbrennung mit Natronkalk	Verbrennung mit Kupferoxyd
Pferd I a	25,967	12,87 12,46	14,46 14,48 14,45	Rind II a	22,91	—	15,05 15,03
Pferd I b	25,928	11,28 11,92	14,03 14,00 14,01	Rind II b	22,77	—	15,92
Pferd II a	26,465	—	15,01 15,00	Rind III a	25,20	—	15,00
Pferd II b	25,402	—	14,94 14,92	Hund a	28,451	11,72 11,38	12,40 12,41
Pferd III a	26,012	—	13,51 13,48	Hund b	27,510	11,82 12,26	13,22 13,26 13,25
Pferd IV* a	25,376	12,89 13,23	14,73	Hund c	26,233	13,92 13,44	16,43 16,41
Pferd V* a	24,584	13,59 13,50	16,35	Mensch I a	23,806	—	15,13 15,15
Pferd VI* a	24,630	13,55 13,68	15,98	Mensch I b	24,724	—	14,61 14,61
Rind I a	25,00	12,1 12,4	15,10 15,11	Mensch I c	23,471	—	10,09 (!) 16,02
Rind I b	23,22	—	15,50 15,52	Mensch II	20,444	13,01	15,84 15,88

Vergleicht man nun die nach der Varrentrapp-Will'schen Methode erzielten Bestimmungsresultate mit denen, welche die Verbrennung der gleichen Fleischproben mit Kupferoxyd ergiebt, so ersieht man, dass in allen Fällen eine Differenz im Resultate zum Vorschein kommt, u. zwar, dass die Varrentr.-Will'sche Methode stets weniger Stickstoff liefert als die Verbrennung mit Kupferoxyd. Der Grund dieser Differenz kann aber nur in der Natronkalkverbrennung liegen, welche nicht im Stande ist, allen Stickstoff des Fleisches in Ammoniak zu verwandeln. Dafür spricht das analoge Beispiel bei der Kynurensäure, bei welcher im Gegensatze zur Harnsäure die Natronkalkverbrennung stets weniger Stickstoff liefert; damit hängt es wohl zusammen, dass mehrere noch so sorgfältig ausgeführte Varrentrapp-Will'sche Analysen derselben Fleischprobe so erhebliche und so verschiedenartige Differenzen in der gefundenen Stickstoffmenge zeigen, wogegen die gleichen Betrachtungen, auf die mit Kupferoxyd vorgenommenen Verbrennungen bezogen, für deren Tadellosigkeit sprechen. So variirt manche Fleischprobe, nach Varrentrapp-Will bestimmt, um 0,8 p. c. im Resultat, während bei der Kupferoxydbestimmung Schwankungen von höchstens 0,04 p. c. für getrocknetes Fleisch vorkommen. Die Differenz, welche der Vergleich der durch die beiden Methoden gewonnenen Stickstoffgrössen gleicher Fleischsorten zeigt, ist eine sehr erhebliche. Am geringsten ist sie beim Hundefleisch a, wo sie 0,7—0,8 p. c. für trockne und 0,2—0,21 p. c. für feuchte Substanz beträgt. Aber selbst diese geringste Differenz ist verhältnissmässig bedeutend, wenn man die Zahlen dieser Fleischanalyse auf einen concreten Fall anwendet. Wird z. B. ein Versuchsthier täglich mit 2 Pfd. = 1000 Grm. Fleisch gefüttert, so muss man auf Grund der Varrentrapp-Will'schen Analyse des Hundefleisches a annehmen, dass dem Thiere 33,3 Grm. Stickstoff mit der Nahrung zugeführt wurden, während in der That die Stickstoffmenge, wie die entsprechende Kupferoxydanalyse nachweist, 35,28 Grm. beträgt. 2 Grm. Stickstoff, welche in diesem Falle 5,6 Grm. Fleisch repräsentiren, wären also auf diese Weise nicht mit in Rechnung gezogen worden. In den meisten

* Die Analyse von dem Fleische der Pferde IV, V und VI sind schon früher von Toldt im Laboratorium von Schneider ausgeführt worden und Vf. veröffentlicht dieselben mit der Ermächtigung des Genannten. Im Originale sind die Zahlen für den Stickstoffgehalt, auf frisches Fleisch berechnet, angegeben; die Zahlen der obigen Tabelle sind mit Hülfe der Angaben über Trockensubstanz auf solche umgerechnet. D. Red.

Fällen aber ist die Abweichung eine ungleich grössere. Sie beträgt fast durchgehends bei den analysirten Rindfleischsorten und bei vielen Pferdefleischpartien 2,7—3 p. c. für Trockensubstanz. Wenden wir das obige Beispiel auf die Zahlen der Analyse des Pferdefleisches I b an. Nach der Natronkalkbestimmung müsste man in den als Futter verabreichten 1000 Grm. Fleisches 29,25 Grm. Stickstoff annehmen. Die Kupferoxydanalyse weist aber 36,37 Grm. Stickstoff darin nach. 7,11 Grm., welche 196 Grm. Fleisch entsprechen, würden also bei der Berechnung nach den Resultaten der Natronkalkverbrennung unberücksichtigt bleiben. Da nun bisher, so weit sich aus den betreffenden Originalabhandlungen ersehen lässt, die Stickstoffbestimmungen des Fleisches nur nach der Varrentrapp-Will'schen Methode vorgenommen wurden, und man auf Grund dieser Analysen eine Mittelzahl für den Stickstoffgehalt des Fleisches ziehen zu können glaubte, so ergiebt sich, dass diese Zahl als viel zu klein angesehen werden muss. Ueberhaupt berauben uns die den richtigen Ausdruck für die Stickstoffmenge im Fleische gebenden Kupferoxydanalysen des Rechtes, eine Mittelzahl für die Stickstoffgrösse der Fleischsubstanz aufstellen zu können. Denn die Bestimmungen des Rindfleisches zeigen Schwankungen bis zu 1 p. c., die des Pferde- und Menschenfleisches solche bis zu $1^1/_2$ p. c., und die Analysen des Hundefleisches lehren, dass sogar bei ein und demselben Thiere, je nach den verschiedenen Muskelpartien Abweichungen bis zu 4 p. c. auftreten können. Die durch diese vergleichenden Analysen gewonnene Thatsache, dass die Natronkalkverbrennung zur Ermittelung des Stickstoffes im Fleische und in der Kynurensäure ebenso wie im Guanidin unzureichend ist, dürfte wohl nicht blos für diese Körper constatirt bleiben, sondern auch bei der Stickstoffbestimmung noch mancher anderen organischen Substanzen zur Geltung gelangen. (Wien. Sitz-Ber. **64**. 359.)

Pharmacopoea Germanica. Von dem Deutschen Reichskanzler-Amt ist der Verlag der Königlichen Geheimen Ober-Hofbuchdruckerei (R. v. Decker) in Berlin übertragen. Dieselbe soll in splendider Ausstattung wie die Pharmacopoea Borussica zu einem sehr billigen Preise im April d. J. ausgegeben werden. Gleichzeitig veranstaltet die Verlagshandlung eine deutsche Uebersetzung von dem s. Z. bei der Commission als Schriftführer fungirenden und in der pharmaceutischen Literatur sehr geachteten Dr. H. Hager. Die deutsche Uebersetzung soll dem Original unmittelbar folgen.

Lender demonstrirte in Bezug auf Böttger's Untersuchungen über *Ozon und Ozonwasser* (C.-Bl. 1872. 111) in der Sitzung des medicinisch-ätiologischen Vereins zu Berlin Untersalpetersäure und salpetrige Säure haltendes Wasser und eine Flasche, welche vor 10 Monaten mit Ozonwasser gefüllt, jedoch mit einem Glasstöpsel versehen worden war. Man fand den Geruch der Präparate ähnlich, aber nicht gleich. Das Ozonwasser zeigte, im Gegensatze zu den genannten Säuren, trotz sehr starken Geruches und Reaction Nr. X der Ozonscala, keine Spur einer sauren Reaction, entfärbte jedoch in 15 Min. etwa das hineingeworfene blaue Lackmuspapier weisslich. Während Böttger im Ozonwasser den wesentlichen Bestandtheil durch die gleichgiltigen Korksäuren übersehen hat, greift er ausserdem die Reaction des atmosphärischen Ozons auf Jodkaliumstärkekleisterpapier als nicht zuverlässig an. Diese Ansicht steht, nach dem Vf., im Widerspruch mit der Ansicht aller anderen Chemiker; bis jetzt sei Niemand der Ansicht Schönbein's mit Erfolg entgegengetreten, dass die Reaction des atmosphärischen, erregten Sauerstoffes auf Jodkalium zuverlässig sei. Th. Andrews machte den Nachweis, dass der Körper, welcher in der Atmosphäre Jodkalium zersetzt, nicht Salpetersäure oder Chlor, sondern Ozon ist, zu einer besonderen Arbeit (C.-Bl. 1868. 960). Der Schluss des Böttger'schen Artikels, dass die Aerzte durch Untersalpetersäure, resp. salpetrige Säure Wirkungen erzielt haben, welche fälschlich auf erregten Sauerstoff bezogen worden sind, verstösst gegen eine Grundthatsache, der gemäss Untersalpetersäure und salpetrige Säure niemals die Wirkungen des Sauerstoffs herbeiführen können, weil dem Thierkörper die Fähigkeit mangelt, die genannten Körper in Stickgas und Sauerstoffgas zu zerspalten. (Pharm. Centralh. **13**. 67.)

Hager, Ueber ein *gefärbtes giftiges Wollengespinnst.* In Berlin sind mehrere Fälle beobachtet, wo farbige wollene Zeuge, auf der blossen Haut getragen, auffallende Intoxicationserscheinungen hervorgebracht haben. Vor kurzer Zeit erhielt Vf. von dem Apotheker C. Meyer in Putlitz eine Portion violettgrauer Vigognewolle, aus welcher gestrickte Strümpfe von einem Herrn getragen wurden. Schon innerhalb 6 Stunden entwickelte sich auf der Haut eine Röthe mit bleibenden Pusteln, dazu traten fieberhafte Erscheinungen und Obstruction. Nach jedem neuen Versuche, die Strümpfe zu tragen, haben sich die Erscheinungen wiederholt, auch dann noch, als die Strümpfe mit kochendem Wasser behandelt waren. Ganz ähnliche Symptome wurden durch das Tragen eines grau gefärbten wollenen Hemdes auf blossem Leibe von einem Arzte hier in Berlin beobachtet. Es bleibt eine schwere Aufgabe, die Ursache der Giftigkeit der in der Wolle vorhandenen Farbe zu erkennen, denn dass die Spur Arsen, welche sich constatiren lässt, hier die Ursache nicht sein kann, liegt erfahrungsgemäss ausserhalb jeden Zweifels. Dem Vf. scheinen überhaupt die Anilinfarben auf die blosse Haut giftig zu wirken. Von Corallin ist das ja längst constatirt, trotz allen Widerspruchs. Es ist daher nur anzurathen, niemals auf blossem Leibe mit Anilinfarben imprägnirte Stoffe zu tragen. Der Versuch, ob das Gewebe eine solche Farbe

enthält, ist leicht durch jeden Laien zu bestimmen. Man giebt in einen Reagircylinder eine Portion der Wolle oder des Gewebes, übergiesst mit 90 proc. Weingeist und erhitzt bis zum Aufkochen. Färbt sich der Weingeist roth, violett, violettblau, so ist die Farbe verdächtig und darf das Gewebe nicht auf der blossen Haut getragen werden. Wenn nun unter zehn Fällen eine oder zwei Farben trotz dieser Auflöslichkeit in kochendem Weingeist nicht giftig wären, so dürfte dieser Umstand für die Probe selbst unwesentlich sein. Es ist eben daran festzuhalten, keine mit Anilinfarben imprägnirten Stoffe auf der blossen Haut zu tragen. (Pharm. Centralh. **13.** 69.)

7. Analytische Chemie.

J. Nowak veröffentlicht *Stickstoffbestimmungen von Fleischsorten* (vgl. S. 169) aus denen sich ergiebt, dass nach *Varrentrapp-Will'scher Methode* zu niedrige Zahlen erhalten werden. (Wien. Sitz.-Ber. **64.** 359.)

J. Nowak führt die *Bestimmung des Stickstoffes* in elementarer Form in folgender im Laboratorium von Schneider in Wien gebräuchlichen Weise aus: Eine circa 100 Ctmtr. lange, gut gereinigte Verbrennungsröhre, deren Ende in ein dünnes, 8 Ctmtr. langes Röhrchen so ausgezogen wird, dass es später mittels des Gaslöthrohres leicht abzuschmelzen ist, wird zuerst mit einem lockeren, vorher ausgeglühten Asbestpfropf, welcher an die sich rückwärts verengende, konische Stelle der Röhre zu liegen kommt, beschickt. Darauf eine 20 Cm. lange Schichte trockenes doppelkohlensaures Natron, dann wieder ein frisch geglühter Asbestpfropf, welchem eine 5 Ctmtr. betragende Lage von Kupferoxyd und hierauf das höchst innige Gemenge der gewogenen Substanz mit Kupferoxyd, welches circa 45 Ctmtr. der Röhre einnimmt, folgt. Sodann kommt das zum Nachspülen verwendete und eine kleine Schicht reines Kupferoxyd. Nun im Wasserstoffstrome frisch reducirte Kupferdrehspäne von ungefähr 15 Ctmtr. Länge, hierauf neuerdings eine 6 Ctmtr. lange Lage reines Kupferoxyd, sodann ein dritter Asbestpfropf. Schliesslich wird die Röhre mittels eines feinporigen, ausgesuchten Korkstöpsels mit der Gasentbindungsröhre luftdicht verbunden. Das bei der Verbrennung sich bildende Gas lässt man in eine vorher kalibrirte, in Millimeter getheilte Eudiometerröhre treten, deren Lichtung 2 Ctmtr. im Durchmesser beträgt. Die Verbrennungsröhre wird so in den Gasofen gelegt, dass das hintere, dünn ausgezogene Ende, ausserhalb des Ofens frei ragend, leicht mittels eines vulkanisirten Kautschukröhrchens mit einem Apparat verbunden werden kann, welcher zum Waschen und Trocknen von aus einem Gasometer zugeführter Kohlensäure hergerichtet ist. Man lässt nun 3 Stunden lang Kohlensäure in einem ziemlich raschen und continuirlichen Strome durch das Verbrennungsrohr streichen, lässt sodann den ganzen Apparat über Nacht stehen, wobei selbstverständlich die vorn eingefügte Entbindungsröhre unter Quecksilber der pneumatischen Wanne taucht, und leitet am nächsten Tage neuerdings Kohlensäure durch Diese Maassregel ist eine sehr nothwendige, um die atmosphärische Luft bis auf einen für die Stickstoffberechnung verschwindenden Rest zu verdrängen. Durch dieses mehrstündige und wiederholte Kohlensäuredurchleiten wird aber auch zweitens der Vortheil erzielt, dass das rückwärts befindliche Natronsalz ein vollständig doppelt kohlensaures und daher zu seiner späteren Verwendung sehr ausgiebiges wird. Darauf schmilzt man an der verengten Stelle die Verbrennungsröhre, möglichst nahe nach vorn, zu, erhitzt das hintere Ende der Röhre zum Glühen, so dass ungefähr der dritte Theil des vorhandenen doppeltkohlensauren Natrons zerlegt wird und erhitzt, nachdem man sich schliesslich zur weiteren Vorsicht durch einen mit Kalilauge gefüllten, über die Gasentbindungsröhre gestürzten Probecylinder überzeugt hat, dass alle kommenden, längere Zeit gesammelten Gasblasen vollständig absorbirt werden, den vordersten Theil der Röhre zum Glühen, langsam mit der Verbrennung nach rückwärts schreitend. Man leitet die Analyse so, dass eine Gasblase regelmässig nach der anderen folgt, und dass man ungefähr nach $2^1/_2$—3 Stunden so weit ist, um den Rest des doppelthohlensauren Salzes zur Verdrängung des in der Röhre noch vorhandenen Gases erhitzen zu können. Hierauf zieht man die Absorptionsröhre über die Gasentwickelungsröhre weg und belässt sie mehrere Stunden im Quecksilber der pneumatischen Wanne. Nach mehreren Stunden bringt man die Absorptionsröhre in ein grosses, hohes, unten mit etwas Quecksilber, oben mit Wasser gefülltes Glasgefäss und lässt den Eudiometer in diesem Gefässe, durch das Quecksilber abgesperrt, stundenlang stehen. Nachdem man hierauf die Röhre in die Höhe des Wassers hebt, und nachdem die Diffusion zwischen der Röhren- und Cylinderflüssigkeit vollendet ist, nimmt man mit der hierzu erforderlichen Vorsicht die Ablesung des Gasvolumens des Barometer- und Thermometerstandes vor, und berechnet die so erhaltenen Resultate in der üblichen Weise mit Zugrundelegung der in den Bunsen'schen Tabellen enthaltenen Zahlen. (Wien. Sitz.-Ber. **64.** 363.)

8. Technische Chemie.

Metallurgie.

Die Entsilberung von *Oberharzer Kupfergranalien* und von *Freiberger Kupferstein* mittels Schwefelsäure in ökonomischer Beziehung. (B.- u. Hüttenm.-Z. **31**. 76.)

Conr. Blömeke, Skizzen aus *Blei- und Blendeaufbereitungen.* Die trockene Aufbereitung in der Aufbereitungsanstalt Silberau bei Bad-Ems und auf dem Stahlberge bei Müsen. (B.- u. Hüttenm.-Z. **31**. 73.)

Bessemerstahlerzeugung *unmittelbar aus weissem Roheisen.* (Fortsetzung von C.-Bl. 1872. 104.) Aus Analysen von verschiedenen zum Bessemern benutzten Roheisensorten ergiebt sich, dass die schädlichen Bestandtheile des Bessemer-Roheisens mannigfaltig verschieden sind und dass der so äusserst rasche Frischprocess nicht im Stande sein kann, alle bis auf nur unschädliche Spuren abzuscheiden. Es ist demnach die Aufgabe der Roheisenproduction, dasselbe bis auf blosse Spuren rein von Schwefel, Silicium und Phosphor darzustellen. Dafür sind an die Materialien, die inneren Hohofenräume und an die Leitung dieser Processe folgende Bedingungen zu stellen: 1. Reine Brennstoffe. Es eignen sich vorzugsweise Holzkohlen, da Coaks schwefel-, phosphor- und siliciumreichere Producte ergeben. Die Hütten der Waldgegenden haben daher bei guten Erzen die Gelegenheit und den Beruf, einen vorzüglichen Bessemerstahl zu liefern. 2. Reine, reiche Erze mit leichtflüssigen Schlackenbestandtheilen. Diese Bedingungen gewähren die Erze vieler Gegenden, besonders die älteren Gebirgsformationen. Vorzügliches Material liefern hierzu reiche, gutartige Magneteisensteine, besonders solche, welche in und mit Hornblende vorkommen, da sie keine Zusätze an Schlackenbestandtheilen bedürfen, sondern schon fertig gebildetes Bisilicat sind, sobald das Eisen derselben reducirt und abgeschieden ist. Vf. knüpft hieran Bemerkungen über die Einrichtung und den Betrieb des Hohofens. (Oesterr. Zeitschrift **20**. 53.)

Chemischer Beitrag zur Physiologie der Flechten,

von

W. Knop.

In neuerer Zeit hat Schwendener den Flechten einen eigenthümlichen Platz im Systeme angewiesen. Nach seinem Urtheile sind die Flechten gewissermaassen Doppelpflanzen, constante Combinationen von einer Alge und einem Pilze. Eine Alge macht die Nährpflanze aus, diese wird von den Hyphen eines Pilzes befallen, umsponnen und, bei Flechten und freiem Thallus, schliesslich ganz und gar eingeschlossen.

In allen Flechten, denen mit freiem strauch- oder blattförmigen Thallus sowohl als denen mit krustenförmigem, findet man unter der Corticalschicht eine Zone von grünen Zellen, welche von den Lichenographen mit dem Namen „Gonidien“ belegt wurden. Man weiss schon seit längerer Zeit, dass diese Gonidien unter Umständen die Flechte fortpflanzen und wesentliche Formelemente der Soredien ausmachen.

Die neueren Untersuchungen lehren nun, dass nur das mit Hyphen bereits umsponnene Gonidium die Flechte wieder erzeugt. Entschlüpft es frei von demselben dem Thallus, oder hat man es künstlich davon befreit, so durchläuft es in Wasser, oder auf feuchter Unterlage, den Cyclus eines Algenlebens. Der Pilz, der bei den heteromeren Flechten die Gestalt derselben bestimmt und den mit Augen sichtbaren Körper derselben ausmacht, ist an die Gegenwart der Alge nothwendig gebunden.

Bei einer so besonderen Stellung der Flechten im Systeme zeigen dieselben auch noch Eigenthümlichkeiten bei der Aufnahme ihrer mineralischen Nährstoffe und bei der Production und Verwendung einer ihnen eigenen Classe von Säuren, welche unter der Benennung „Flechtensäuren“ zusammengefasst werden können.

Schon vor mehreren Jahren habe ich dargethan, dass die Flechten unter ihren Aschenbestandtheilen wesentlich auch Thonerde enthalten. Ein solches Vorkommen der Thonerde war bis dahin nur bei Lycopodiaceen bekannt.

Ramalinen, die auf Stein (Felsitporphyr) gewachsen, ebensowohl wie solche, die von Pappeln entnommen waren, enthielten Thonerde. Diese Species haften nur in einem Puncte an der Unterlage an. Die Pappelrinde, die höchstens Spuren von Thonerde enthalten kann, liefert diesen Thon-

erdegehalt gewiss nicht. Wird die Flechte aber nass, so nimmt ihr Thallus die Beschaffenheit an, dass der Staub, der vorher auf derselben sich abgelagert hat, fest auf der Oberfläche anhaftet. Wenn also die Flechte Säuren erzeugt, welche die Thonerde zu lösen vermögen, so ist der Weg angedeutet, auf welchem die Thonerde in die Flechte gelangt, ebenso wie wir von den Lycopodiaceen wissen, dass sie nichtflüchtige organische Säuren enthalten, welche, wenn sie die Zellen der Wurzeln bis zur äussersten Schicht durchdringen, und so mit dem Thon in Berührung kommen, in welchem die Wurzeln sich verzweigen, eine Aufnahme der Thonerde bewerkstelligen können.

Wir wissen nun, dass die Flechten häufig Oxalsäure enthalten. Wir kennen ferner Flechtensäuren, welche sich bei der Behandlung mit starken Basen: Kali oder Natron oder Baryt, in Kohlensäure oder Oyalsäure und neue organische nicht flüchtige Säuren spalten, und es liegt nahe, dass eben diese Flechtensäuren das Material ausmachen, aus welchem in der vegetirenden Flechte die Oxalsäure erzeugt wird.

Nun aber ist die Oxalsäure gerade eins der besten Lösungsmittel für Thonerde und Eisenoxyd, und somit sind wir im Stande, die Aufnahme dieser beiden Sesquioxyde durch den Thallus der Flechte auf thatsächlich bekannte Vorgänge zurückzuführen.

Eine Aufnahme von Mineralsubstanzen durch Blätter oder Zweige von Phanerogamen ist bisher nicht nachgewiesen, und im höchsten Grade ist es wahrscheinlich, dass sie bei im Boden wurzelnden Phanerogamen auch nicht vorkommt. Ob parasitische Phanerogamen davon eine Ausnahme machen, ist auch noch fraglich.

Die Körper, welche ich so eben als Flechtensäuren bezeichnet habe, sind in der Mehrzahl den Flechten eigenthümlich. Nur die in der Parmelia parietina enthaltene Chrysophansäure ist bis jetzt auch in höher organisirten Pflanzen, in der Rhabarberwurzel und den Sennesblättern angetroffen.

Im Allgemeinen sind diese Säuren in Wasser kaum lösliche, oder ganz unlösliche Körper, die sich in ihren Löslichkeiten zu Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol und ätherischen Oelen ähnlich verhalten wie Harze. Wie ich früher nachgewiesen habe, oxydiren sich ihre Kali-, Natron- und Ammoniaksalze schnell an der Luft, dabei entstehen gelbe, rothe, blaue und endlich braune Farbstoffe, deren Ton oft völlig mit dem übereinstimmt, den die betreffende Flechte in den Färbungen der Fruchtscheiben und stellenweise oder ganz in denen des Thallus zeigt. Ich habe früher ferner schon dargethan, dass die Salze solcher Säuren mit Eisenoxyd und Manganoxydul lebhafte Farben besitzen (eine blutrothe bei der Cetrarsäure) und, dass die gleiche Farbe sich nicht selten an Stellen des Thallus vorfindet, so blutrothe Flecken unten am Thallus der Cetraria islandica. Bei dieser Flechte gerade liess sich auch bestimmt nachweisen, dass diejenigen Stellen des Thallus, welche weiss aussehen, gelb werden, wenn man die Flechte dem Ammoniakgase aussetzt, dass die weisse Farbe der Flechte also von einer Ablagerung der Cetrarsäure herrührt, welche selbst eine weisse Farbe hat, deren Ammoniaksalz aber eine rein citronengelbe Farbe besitzt. Die braunen Färbungen dagegen rühren von humusähnlichen Oxydationsproducten her, welche die cetrarsauren Alkalien liefern, wenn sie der Luft längere Zeit ausgesetzt werden. Der olivenfarbene Ton, den die isländische Flechte bekommt, wenn sie in Wasser gelegt, oder frisch bei Regen aufgenommen wird, kommt dadurch zu Stande, dass das Grün der Gonidienschicht in diesem Zustande durchschimmert. Bei allen von mir in dieser Beziehung geprüften Flechten liegen die Flechtensäuren in dem Hyphengewebe, das zwischen der Gonidienschicht und der äussersten Rinde sich befindet, niemals in der Mitte der Flechte, die hier meistens ein ganz farbloses Hyphengewebe führt. Niemals habe ich Spuren von diesen Säuren in den Gonidien durch die Reactionen, welche manche jener Säuren sehr leicht kenntlich machen, nachweisen können. Schon früher habe ich eine grössere Anzahl von Flechten bezeichnet, in welchen sich besondere Flechtensäuren vorfinden, so die Lecanora Haematomma, Lecanora cruenta, Sticta pulmonacea und noch andere. Aus der Parmelia conspersa habe ich kürzlich eine Säure erhalten, welche im Ansehen und im Verhalten zu Alkalien mit der Usninsäure übereinstimmt. Es ist aber schwer, ein hinreichendes Material zur Untersuchung von Flechten sich zu verschaffen. Die Parmelia saxatilis, eine grossblättrige Flechte, welche auf Granitfelsen nicht selten eine dunkele violettbraune Färbung annimmt, ist eine in subalpinen Regionen sehr verbreitete Flechte, allein man trifft sie selten rein an, meist ist sie mit anderen Flechten und Moosen, wie Trichostomum lanuginosum und anderen Kryptogamen durchwachsen.

Im Herbste vorigen Jahres traf ich im Fichtelgebirge (an der Louisenburg) die dunkle Varietät: Parmelia saxatilis, β phaeotropa Wallroth, Lobaria adusta Hoffmann in grosser Menge und fast ganz frei von Einmischungen anderer Flechten an, so dass sich hier die Gelegenheit bot hinreichendes Material für eine Untersuchung derselben auf eine etwa darin vorkommende Flechtensäure zu sammeln. Ich habe sie untersucht und gefunden, dass diese Flechte in der That eine Säure der Gattung enthält, die in Zusammensetzung und Eigenschaften von den bis jetzt bekannten Flechtensäuren bestimmt verschieden ist. Da die meisten Säuren dieser Ordnung mit Namen belegt sind, welche an das Vorkommen in Flechten erinnern, so habe ich ihr den von dem älteren Synonym abgeleiteten Namen *Lobarsäure* gegeben.

Die Lobarsäure zieht man aus der Flechte mit Aether aus. Der Aetherauszug enthält neben der Säure noch Flechtengrün, ein penetrant, wie junge Birkenblätter riechendes Harz, und unbestimmbare amorphe dunkel gefärbte Körper. Man reinigt die Säure verhältnissmässig leicht, indem man den grössten Theil des Aethers abdestillirt, den Rest an der Luft verdunsten lässt, und den Rückstand in siedendem absoluten Alkohol löst, welcher Lösung man eine mässige Menge Benzol beimischt. Man lässt den Alkohol verdunsten, worauf die Säure in warzenförmigen Conglomeraten, welche durchaus aus dünnen Krystallblättchen zusammengesetzt sind, anschiesst. Die Neigung in dieser Form sich auszuscheiden, ist bei dieser Säure so gross, dass sie zur Wiedererkennung derselben dienen kann. Durch mehrmalige Wiederholung derselben Operation erhält man die Säure vollkommen farblos, so dass auch ihre Lösung in Alkohol oder Aether absolut farblos erscheint. In solchem Zustande habe ich sie analysirt.

Die Analysen ergaben die Formel: $C_{17}H_{16}O_5$, gef. 68,13 C, 5,33 H; 68,05 C, 5,32 H; ber. 68,00 C, 5,33 H. In der Zusammensetzung steht die neue Säure der Evernsäure nahe:

$$\text{Evernsäure} = C_{17}H_{16}O_7.$$
$$\text{Lobarsäure} = C_{17}H_{16}O_5.$$

Die Lösung der Säure in absolutem Alkohole mit der wässrigen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd, und darauf mit Wasser versetzt, giebt einen grünen Niederschlag, der nach dem Trocknen beim Glühen zuerst deutlich den Geruch nach Essigsäure erkennen lässt, und also kein reines Kupfersalz, sondern ein Gemenge desselben mit basisch-essigsaurem Kupferoxyd ist. Die Säure ist kaum noch eine solche zu nennen, sie ist vielleicht besser schon als ein krystallisirtes Harz zu bezeichnen. Bei achtundvierzigstündigem Stehen über einem Gemisch von Aetzkalk, Kalkhydrat und Salmiak, in verschlossenem Gefässe, also unter Druck von Ammoniakgas, nahmen 0,5 Grm. auch nicht ein Zehntel Milligramm an Gewicht zu, auch erlitt die Säure im Aeusseren dabei keinerlei Veränderung. Zerreibt man die trockne Säure in der Achatschale, so wird sie so stark elektrisch, dass das Pulver weit herum sprüht. Die trockne Säure ist geschmacklos, sie schmeckt namentlich nicht bitter.

Die neue Säure löst sich reichlich in siedendem absoluten Alkohol und warmem Aether. Die erkalteten Lösungen behalten davon nicht unwesentliche Mengen in sich zurück. Die einmal in Krystallen aus solchen Lösungen ausgeschiedene Säure aber löst sich äusserst schwierig wieder in kaltem Aether und kaltem absoluten Alkohol und selbst beim Erhitzen mit denselben Lösungsmitteln widerstehen sie längere Zeit; ein Umstand, der bei der Reindarstellung der Säure sehr zu statten kommt. In Wasser ist sie ganz unlöslich, und aus der Lösung in absolutem Alkohol wird sie durch Wasser in Flocken wieder ausgefällt. Uebergiesst man die Säure mit Barytwasser oder Kalkwasser, so bleibt sie ungelöst und, wie es scheint, unverändert zurück. Kocht man sie mit Barytwasser, so bleibt sie gleichfalls weiss und ungelöst, doch nimmt sie dabei eine flockige Beschaffenheit an. Löst man sie in absolutem Weingeist, fügt Barytwasser hinzu und darauf noch Wasser, so erhält man eine klare farblose Lösung. Mischt man die Lösung in absolutem Alkohol mit Chlorcalcium, oder essigsaurem Baryt und überschüssigem Ammoniak, so erhält man eine Lösung, die sich ebenso verhält, wie die in reinem Ammoniak. Löst man die Säure in wässrigem oder weingeistigem Ammoniak, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft rosenroth wird. Beim Eintrocknen bleibt dann ein amorpher violettbrauner Rückstand, der denselben Farbenton besitzt, wie der Thallus der Flechte. Löst man die Säure in Kalilauge, so nimmt die Lösung zumeist eine reine gelbe Farbe an. Bald darauf wird die Färbung unrein, endlich geht sie in Rosenroth über. Lässt man die so gefärbte Flüssigkeit auf Porzellan eintrocknen, so erscheint der Rückstand in dünneren Schichten violett, in dickeren Schichten braunviolett, gerade so wie die natürliche Färbung des Flechtenthallus. Mit Chlorkalk und wenig Wasser angerührt, tritt keinerlei Röthung oder besondere Färbung der Säure ein. Erhitzt man die Säure auf dem Platinblech, so schmilzt sie zu einer gelben Flüssigkeit. Bei stärkerem Erhitzen stösst sie dicke entzündliche Dämpfe aus, der schwarze Rückstand fliesst

ängere Zeit ölartig auf der heissen Unterlage herum, und erträgt eine ziemlich hohe Temperatur, bis er endlich einen starken Rest schwarzer Glanzkohle hinterlässt. Im Röhrchen erhitzt, verhält sich die Säure ähnlich. Die Dämpfe, welche die Säure ausstösst, sind dicht, stellenweise weiss, doch habe ich keine Krystalle beim Erkalten sich bilden sehen, was übrigens lediglich daher rühren kann, dass ich zu solchen Versuchen nur sehr geringe Mengen der Säure verwenden konnte. Das Röhrchen bedeckt sich beim Erkalten mit einem gelbbraunen Theer.

Was nun speciell diese braune Varietät der Parmelia saxatilis anbetrifft, so rührt ihre Farbe sicherlich von den Oxydationsproducten des Kalisalzes der Lobarsäure her. Sie wächst auf Granit. Der Granit liefert bei der Verwitterung das Kali dazu. Die Färbung erstreckt sich von der Ober- und Unterseite der Flechte nur auf die Corticalschicht derselben; das Mark ist ein vollkommen weisses Hyphengewebe.

Im Allgemeinen können wir jetzt bezüglich dieser merkwürdigen Pflanzenfamilie aussagen, dass die Flechtensäuren sich in der Corticalschicht des Pilzes abgelagert vorfinden. Die Alge ist frei davon. Auch ist bis jetzt in keiner Alge ein mit den Flechtensäuren verwandter Körper angetroffen worden.

Bei dem Umstande, dass die Alge, die Gonidienschicht, bei vielen Flechten schliesslich ganz von dem Pilz eingeschlossen wird, ist die Frage von Interesse, wie die Alge, die sich den Beobachtungen zufolge in der Flechte auf gewöhnliche Weise vermehrt, sich ernährt. Sie kann ihren Bedarf an Nährstoffen doch nur von dem Pilze bekommen, dessen Nährpflanze sie selbst ist. Doch ist es nicht schwer nachzuweisen, dass die doppelte Relation zwischen beiderlei Pflanzen möglich ist, denn es ist wohl als sicher anzusehen, dass die grüne einzellige Alge ebenso wie die höher organisirte Pflanze nichts weiter als die nun bekannten vier Säuren, vier Basen und Wasser zur Ernährung bedarf. Wenn nun der Pilz durch Regen angefeuchtet ist, und von der Unterlage aus, falls die Flechte auf Stein aufliegt, durch Verwitterung desselben diese Salze in sein Gewebe aufsaugt, oder falls die Flechte auf Baumrinde oder Holz aufsitzt, die erforderlichen Mineralbestandtheile aus diesen Unterlagen entnimmt, so bedarf es nur der Berührung der Alge mit einer Hyphe, um die Alge mit allem Material, dessen sie bedarf, zu versorgen. Es ist dabei nicht nöthig, dass die Flechte durch und durch mit Wasser sich anfülle; wenn in den Wänden der Hyphen nur die Mineralsalzlösung sich verbreitet, so genügt dieses offenbar schon, um einem Gonidium das erforderliche Quantum an mineralischen Nährstoffen zuzuführen, das nun unter Hinzuziehung der atmosphärischen Kohlensäure, oder der im Pilzgewebe selbst entstandenen, wachsen und sich vermehren kann.

Wenn es sich nun zeigt, dass der Pilz nicht ohne die Alge zu einer Flechte sich ausbilden kann, so muss man daraus schliessen, dass die Alge, eine Zeit lang wenigstens, Stoffe bereitet, die der Pilz zu seinem Wachsthume nothwendig braucht. Da er für sich keine Kohlensäure zersetzen kann, so ist seine Existenz eine Zeit lang, und bei der auf Stein wachsenden Flechte für immer, jedenfalls von der Mitwirkung einer grünen Pflanze abhängig. Es bleibt bei alledem aber doch die Frage noch offen, ob der Pilz nicht später auch mehr oder weniger von den Fäulnissproducten der Organe höherer und niederer Pflanzen mit ernährt wird. Diejenigen Flechten, welche ein ansehnliches Körpergewicht bekommen, wie z. B. die Usnea- und Alectoria-Arten, finden sich üppig vorzugsweise an kranken Bäumen.

Schliesslich mache ich noch darauf aufmerksam, dass das Vorkommen einer bestimmten Flechtensäure in den Soredien der Flechten jedenfalls mit dazu dienen kann, die Zusammengehörigkeit derselben mit der Flechte, von der sie stammen, ausfindig zu machen. Die Lepraria flava ist ein Anflug von gelben Soredien, der sich an manchen Orten, an Baumstämmen und Felsen, oft weit ausbreitet. Man hat diese Form unter anderen auch für einen Abkömmling von der Parmelia parietina gehalten. Nun aber ist die färbende Säure dieser Flechte die Chrysophansäure, während jene Lepraform Vulpinsäure enthält. Es ist daher doch gewiss wahrscheinlicher,

dass die Lepraria flava von einer vulpinsäurehaltigen Flechte stammt, als von einer chrysophansäurehaltigen. Man gelangt durch eine solche Betrachtung wenigstens zu der bestimmten Fragestellung: ist die Mutterpflanze nicht dic Parmelia vulpina? Möglich ist es allerdings, dass die Vulpinsäure, ebenso wie es von der Usninsäure bereits bekannt ist, in mehreren Flechten vorkommt, so dass bei dieser Frage noch andere Flechtenspecies mit in Betracht zu ziehen sind. (K. sächs. Ges. d. Wiss.; vom Vf. mitgetheilt.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 12. **Chemisches Central-Blatt.** 20. März 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Simon Subié, Ueber die *Temperatur-Constante.* Es wird mit Zuziehung der Versuche von Joule nachgewiesen, dass die der Einheit der Temperatur entsprechende lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der einzelnen Gasmoleküle für alle Gase gleich ist. Die Gase enthalten bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke in der Volumeinheit die gleiche Anzahl Moleküle. Die in dem Volumen von 1 Kilogrm. Wasserstoff oder in einem diesem gleichen Volumen eines anderen Gases bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke enthaltenen Mol. erhalten bei der Temperaturerhöhung um 1° eine Vermehrung der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung um 636 Kilogrm.-Mtr., während bei der Ausdehnung unter constantem Druck die äussere Arbeit von 424 Kilogrm.-Mtr. verrichtet wird. Die Umwandlung führt zur Berechnung der Constante des Mariotte- und Gay-Lussac'schen Gesetzes, der Geschwindigkeit der Gasmoleküle und des mechanischen Aequivalentes der Wärmeeinheit. (Wien. Anz. 1872. 26.)

Stefan, Untersuchungen über die *Wärmeleitung in Gasen.* Die zu diesen Untersuchungen angewandten Methoden zerfallen in 2 Arten. Nach der ersten wurde die in Cylindern eingeschlossene Luft einseitig, entweder von oben erwärmt oder von unten abgekühlt. Die eingeschlossene Luft selbst bildete die thermometrische Substanz. Durch manometrische Messung konnte für jeden Zeitpunkt ihre Mitteltemperatur bestimmt werden. Die für das Leitungsvermögen berechnete Zahl fällt bei diesen Versuchen zu klein oder zu gross aus, je nachdem die Wände die Wärme langsamer oder schneller leiten als die Luft. Der erste Fall trat ein, wenn die Wände aus Glas, auch noch, wenn sie aus Eisen, der letzte, wenn sie aus Zink waren. Es steht demnach die Luft als Temperaturleiter zwischen Eisen und Zink. Nach der zweiten Art wurde eine abgeschlossene Luftmasse von allen Seiten gleichmässig erwärmt oder abgekühlt. Bei den ersten Versuchen wurden kugelförmige Luftthermometer aus Kupferblech angewendet. Die aus den Versuchen berechneten Werthe des Leitungsvermögens werden wegen des Einflusses der Strömungen zu gross. Bei den letzten Versuchen wurden doppelwändige Luftthermometer aus Kupfer- oder Messingblech angewendet, das auf die Leitung zu untersuchende Gas füllt den Raum zwischen den beiden Metallhüllen. Die mit verschiedenen Apparaten gefundenen Werthe stimmen unter einander sehr genau. Das Leitungsvermögen der Luft ist 0,000056 (Ctmtr., Secunde, Grm.), nahe 20,000 mal kleiner als das des Kupfers, 3400 mal kleiner als das des Eisens. Die von Maxwell aus der dynamischen Theorie der Gase vorausberechnete Zahl ist 0,000055. Ebenso bewährte sich das von der Theorie vorhergesagte Gesetz der Unabhängigkeit des Leitungsvermögens der Luft von ihrer Dichte, ebenso wurde mit der Voraussage Maxwell's gleich das Leitungsvermögen des Wasserstoffes siebenmal grösser gefunden als das der Luft. Nach den Resultaten dieser Versuche muss also die dynamische Theorie der Gase als eine der am besten gegründeten physikalischen Theorien betrachtet werden. (Wien. Anz. 1872. 42.)

V. v. Lang, Ueber die optischen Eigenschaften des *schwefelsauren Aethylendiamins.* Diese Verbindung zeigt, obwohl sie im tetragonalen Systeme krystallisirt, die Erscheinungen der *Circularpolarisation*, ein Fall, der bisher nur am schwefelsauren Strychnin von Descloizeaux beobachtet worden war. Die Circularpolarisation ist in diesem Falle etwa $^3/_4$ von der des Quarzes, und zwar waren die untersuchten Krystalle theils rechts, theils links drehend. Hemiedrische oder hemisymmetrische Formen konnten jedoch an den Krystallen nicht wahrgenommen werden. (Wien. Anz. 1872 28.)

G. Gore, Ueber *thermoelektrische Wirkung der Metalle auf Flüssigkeiten.* Fortsetzung. (Philos. Magaz. **43**. 54.)

3. Anorganische Chemie.

Gustavson, Ueber Einwirkung von *Phosphorsäureanhydrid auf Vierfach-Chlorkohlenstoff.* Beide reagiren bei 200—210° nach $P_2\Theta_5 + 2\Theta Cl_4 = \Theta\Theta Cl_2 + \Theta\Theta_2 + 2P\Theta Cl_3$. Es wurden hierbei 80 p. c. der theoretischen Phosgenmenge erhalten; ein Theil des Chlorkohlenstoffes bleibt immer unverändert. Bei Verminderung der Chlorkohlenstoffmenge auf dieselbe Menge $P_2\Theta_5$ bildet sich immer weniger Phosgen, bis zuletzt nur Spuren davon erhalten werden. Die Umsetzung lässt sich alsdann durch die Gleichung $2P_2\Theta_5 + 3\Theta Cl_4 = 4P\Theta Cl_3 + 3\Theta\Theta_2$ ausdrücken. Nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids hinterblieb hierbei eine dicke durchsichtige Masse, ein Product der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf überschüssiges Phosphorsäureanhydrid. (Ber. Ch. Ges. **5**. 30.)

Graeger giebt zu seiner Mittheilung über die *Darstellung von reinem Silber* (C.-Bl. 1872. 51) folgenden Nachtrag. Der Umstand, dass beide Metalle, wenn auch nacheinander, durch kohlensauren Kalk gefällt werden, macht das Bedenken rege, ob nicht auch schon Silber gefällt werde, noch bevor alles Kupfer entfernt ist. Zwar besitzt man im Blutlaugensalze ein Mittel, um zu ersehen, ob die Lösung noch Kupfer enthalte, man bleibt aber dabei in Ungewissheit, ob nicht schon auch Silber mit niedergefallen ist. Vf. hat nun, um den Punkt, wo man mit dem Zusatze von kohlensaurem Kalk einzuhalten habe, genauer zu fixiren, noch weitere Versuche angestellt und hierbei gefunden, dass in Betreff dieses Punktes jede Unsicherheit schwindet, sobald man nur auf die während der Zersetzung eintretende Kohlensäureentwickelung achtet. Der Process geht bei der Zersetzung des Kupfersalzes mit, bei der des Silbersalzes ohne Kohlensäureentwickelung vor sich. So lange sich also noch Kohlensäure entwickelt, ist auch die Zersetzung des Kupfersalzes noch nicht zu Ende, d. h. darf man noch kohlensauren Kalk hinzufügen. Man nimmt aber diese Erscheinung deshalb sehr gut wahr, weil sie schon bei einer Temperatur von 60—70° R. vor sich geht, man also nicht nöthig hat, die Flüssigkeit zum Sieden zu erhitzen. Indem man die Temperatur von 60—70° R. nicht überschreitet und nur einigermaassen auf das Aufhören der Kohlensäureentwickelung Acht giebt, braucht man mit dem Zusatze von kohlensaurem Kalk auch gar nicht so ängstlich zu sein, denn das Silber schlägt sich, wenn noch kohlensaurer Kalk vorhanden ist, erst allmälig beim Sieden nieder. Bezüglich der Umwandlung oder vielmehr der Gewinnung des in der Lösung enthaltenen Silbernitrates digerirt man die Lösung der beiden Nitrate mit der entsprechenden Menge von oxalsaurem Silberoxyd, von letzterem einen kleinen Ueberschuss anwendend. Man verfährt hierbei in folgender Weise. Hat man die Silber-Kupferlegirung gewogen, so erfährt man auch die Menge des Kupfers, wenn man in einem abgemessenen Theile der Kalk-Silbernitratlösung mittels Kochsalz den Silbergehalt ermittelt und das gefundene Silber von dem Gesammtgewichte der Legirung abzieht. Der verbleibende Rest ist das Kupfer. Man hat nun zu überlegen, dass in der Lösung genau die dem Kupfer entsprechende Menge Kalk enthalten ist und hiernach die anzuwendende Menge oxalsauren Silbers zu berechnen. 31,68 Kupfer verlangen 108 Silber. Es würde sehr umständlich sein, wollte man sich jedesmal aus vorhandenem reinen salpetersauren Silber das Oxalat darstellen; vielmehr verwendet man hierzu die Lösung der beiden Nitrate selbst. Diese Ausführung ist sehr einfach. Gesetzt, die Legirung sei eine 12 löthige gewesen, habe also 25 p. c. Kupfer enthalten. Um den an dessen Stelle getretenen salpetersauren Kalk durch oxalsaures Silber zu ersetzen, sind 85,23 Silber erforderlich (nämlich $\frac{108 \times 25}{31,68} = 85,23$), die sich in $\frac{85,23}{75} = 113,64$ Volumtheilen der Lösung vorfinden. Man hat also nur nöthig, 100 Vol. der Lösung mit dem durch Fällung mittels oxalsauren Ammoniaks auf 113,64 Vol. derselben Lösung erhaltenen Niederschlage zu digeriren. Hätte die Legirung aus gleichen Aeq.-Silber und Kupfer bestanden, also 22,68 p. c. Kupfer enthalten, so würde man die die beiden Nitrate enthaltende Flüssigkeit in 2 gleiche Theile zu theilen, die eine Hälfte durch oxalsaures Ammoniak zu fällen und den entstandenen Niederschlag mit der anderen Hälfte der Flüssigkeit zu digeriren haben, um eine Lösung von salpetersaurem Silber zu bekommen. Es ist hier eine neutrale Lösung von Kupfer- u. Silbernitrat vorausgesetzt, die sich auch dadurch leicht herstellen lässt, dass man die freie Säure durch Abdampfen zur Trockne verjagt. (Polyt. Notizbl. **27**. 17.)

Lisenko hat den Wasserstoffgehalt im *Palladiumwasserstoff* durch Reduction von

Eisenoxydsalz bestimmt. Das angewandte Palladium hatte ein spec. Gew. von 12,104. Dünne Blättchen desselben wurden in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser durch 2—4 Bunsen'sche Elemente mit Wasserstoff beladen, bis sich an der Oberfläche Bläschen zu zeigen begannen. Derartiger Palladiumwasserstoff wurde mit einer Lösung von reinem Schwefelsäure-Eisenoxyd gekocht, bis nicht mehr Reduction stattfand (gegen $1\frac{1}{2}$ Stunden) und das gebildete Eisenoxydul mit Chamäleonlösung titrirt. Zwei Versuche mit einem Blättchen von 0,2305 Grm. Gewicht erforderten beide Male 43,5 C.-C. Chamäleonlösung; zwei Versuche mit einem Blättchen von 1,339 Grm. ergaben 250,8 C.-C., resp. 253,3 C.-C. der Lösung. 1 C.-C. der Chamäleonlösung entsprach 0,001876 Grm. Eisen. Es ergiebt sich hieraus der Procentgehalt des Palladiumwasserstoffes an Wasserstoff nach den beiden ersten Versuchen zu 0,632, nach den beiden letzten zu 0,629 und 0,634 p. c, oder 1 Vol. Palladium absorbirte 854,4, resp 848,16, resp. 856,3 Vol. Wasserstoff. Diese Resultate, die sich durch grosse Uebereinstimmung auszeichnen, sind etwas kleiner als die von Graham erhaltenen; nach diesem absorbirt 1 Vol. Palladium von 867,13 bis 982.14 Vol. Wasserstoff. Vf. lässt es vorläufig dahin gestellt sein, ob diese Differenz bedingt wurde durch die grössere Dicke der Palladiumblättchen, oder durch deren Unreinheit, oder aber dadurch, dass durch Einwirkung von Eisenoxydsalz dem Palladium nicht aller Wasserstoff entzogen werden könne. (Ber. Chem. Ges. **5**. 29.)

4. Organische Chemie.

Lutschak hat verschiedene organische Salze auf ihre Verbindungsfähigkeit mit NH_3 untersucht. Das *Essigsäure-Zink*, $(\Theta_2H_3\Theta_2)_2Zn + 3H_2\Theta$, giebt bei 100° 2 Mol. Wasser ab. Ueber so getrocknetes Salz wurde trocknes Ammoniakgas geleitet und die Verbindung $(\Theta_2H_3\Theta_2)_2Zn.NH_3.H_2\Theta$ erhalten; dieselbe wird durch Wasser unter Ausscheidung von Zinkoxyd zersetzt. Aus *Valeriansäure-Zink* wurde die Verbindung $(\Theta_5H_9\Theta_2)_2Zn.2NH_3$ erhalten. Das *Milchsäure-Zink*, welches mit $3H_2\Theta$ krystallisirt, gab die Verbindung $(\Theta_3H_5\Theta_3)_2Zn.3NH_3$. Bei sehr raschem Ueberleiten von Ammoniak über das getrocknete Salz, wobei starke Erhitzung eintrat, wurde eine klebrige, durchscheinende Masse erhalten, die nur 2 Mol. NH_3 enthielt. *Bernsteinsäure-Zink* addirte $3NH_3$ an. Phosphorsäure-Magnesium addirte nach dem Trocknen bei 100° kein Ammoniak an. (Ber. Chem. Ges. **5**. 30.)

Menschutkin, Ueber *Imide* und *Amide*. Bisher wurden beide Körperclassen streng von einander geschieden, allein nach des Vf's. Untersuchungen herrscht zwischen den Reactionen beider eine grosse Uebereinstimmung. Sie geben beide mit Silber und Quecksilber Metallverbindungen und können durch Erdalkalien in Aminsäuren übergeführt werden. Das *Succinimid* schmilzt bei 126° u. siedet bei 287—288°. Die Silberverbindung $\Theta_4H_4\Theta_2NAg$ bildet sich ausschliesslich bei Einwirkung von ammoniakalischer Silberlösung auf eine alkoholische Lösung des Succinimids. Die wasserhaltige Verbindung $2\Theta_4H_4\Theta_2NAg + H_2\Theta$, welche von Gerhardt und Laurent irrthümlich für Succinaminsäure-Silber gehalten wurde, von Teuchert aber als ein Hydrat aufgefasst wird, bildet sich am besten durch Einwirkung von Silberoxyd auf eine wässerige Lösung von Succinimid. Sie verliert ihr Wasser bei 100°, nicht aber über Schwefelsäure. Das Quecksilbersuccinimid, $Hg(\Theta_4H_4\Theta_2N)_2$, durch Erwärmen von wässerigem Succinimid mit $Hg\Theta$ erhalten, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle. Durch Quecksilberchlorid wird aus seiner wässerigen Lösung die Verbindung $(\Theta_4H_4\Theta_2N)Hg.HgCl_2$ gefällt. Aehnliche Metallverbindungen giebt das *Succinamid*. Frisch gefälltes Quecksilberoxyd löst sich beim Kochen leicht in einer wässerigen Lösung von Succinamid; beim Erkalten krystallisirt daraus die Verbindung $\Theta_4H_4\Theta_2(NH_2)_2Hg\Theta + \frac{1}{2}H_2\Theta$, welche bei 100° ihr Wasser verliert. Die Quecksilberverbindung des Phenylsuccinamids, $\Theta_4H_4\Theta_2(\Theta_6H_5)HN.NH_3$, ist äusserst schwer in Wasser löslich; sie wurde nicht analysirt. — Der bekannte Uebergang des Succinimids in Succinaminsäure findet nach Vf. ebenfalls beim Kochen mit Kalkmilch Statt. Das erhaltene Kalksalz ist sehr leicht in Wasser löslich und unkrystallinisch, mit der Zeit wird es unlöslich. Glatter ist der Uebergang beim Succinanil, $\Theta_4H_4\Theta_2.N.\Theta_6H_5$. Das Barytsalz der Succinanilsäure, $Ba(\Theta_{10}H_{10}N\Theta_3)_2 + 3H_2\Theta$, und das Kalksalz, $Ca(\Theta_{10}H_{10}N\Theta_3)_2$, konnte nur durch doppelte Zersetzung erhalten werden als ein weisser flockiger Niederschlag, der unter Wasser krystallinisch wird. Die Succinanilsäure, $\Theta_4H_4\Theta_2\left\{\begin{matrix}NH.\Theta_6H_5\\ \Theta H\end{matrix}\right.$, aus dem Kalksalze durch Salzsäure gefällt, krystallisirt aus kochendem Wasser und Alkohol in kleinen Nadeln; sie schmilzt bei 148,5°. Bei höherem Erhitzen zerfällt sie in Succinimid und Wasser. — Wie das Succinimid kann auch das Succinamid in die Aminsäure übergeführt werden; es geschieht dies bei $\frac{1}{2}$ stünd. Kochen mit Kalkmilch nach: $2(\Theta_4H_4\Theta_2NH_2)_2 + Ca(\Theta H)_2 = Ca(\Theta_4H_4\Theta_3NH_2)_2 + 2NH_3$. Zugleich bildet sich hierbei durch das anhaltende Kochen etwas Bernsteinsäure. — Das *Phenylsuccinamid*, $\Theta_4H_4\Theta_2\left\{\begin{matrix}NH.\Theta_6H_5\\ NH_2\end{matrix}\right.$, giebt bei derselben Behandlung Succinanilsäure, $\Theta_4H_4\Theta_2\left\{\begin{matrix}NH.\Theta_6H_5\\ \Theta H\end{matrix}\right.$, hierbei kann das Kochen mit Kalkmilch bis zur vollständigen Vertreibung des Ammoniaks fort-

gesetzt werden, ohne dass weitere Zersetzung zu befürchten wäre. In den obigen Reactionen herrscht somit vollständiger Parallelismus zwischen dem Succinimid und dem Succinamid. Durch eine andere Reaction aber unterscheiden sie sich. Das Succinimid nämlich kann durch Fixirung von Ammoniak in Succinamid übergehen: $C_4H_4O_2.NH + NH_3 = C_4H_4O_2.(NH_2)_2$. Dieser Uebergang findet bei der Einwirkung von alkalischem Ammoniak auf Succinimid schon bei gewöhnlicher Temperatur Statt, schneller aber beim Erhitzen auf 100°. Beim Erkalten krystallisirt das Succinamid aus Zugleich entsteht hierbei Succinaminsäure-Ammonium, wahrscheinlich bedingt durch den Wassergehalt des Alkohols. Aus dem Succinanil bildet sich unter denselben Bedingungen *Phenylsuccinamin*: $C_4H_4O_2.N.C_6H_5 + NH_3 = C_4H_4O_2.NH_2NH.C_6H_5$. Das Phenylsuccinamin löst sich leicht in heissem Wasser, sehr schwer in Alkohol; krystallisirt in flachen Nadeln, die bei 181° schmelzen. Es zeigt alle Eigenschaften eines Amides, indem es, wie oben gezeigt. eine Quecksilberverbindung giebt und beim Kochen mit Kalkmilch in Succinanilsäure übergeht. Wie das Succinamid und das Succinanil in die entsprechenden Amide und Aminsäuren übergehen, so regeneriren umgekehrt die Amine und Aminsäuren beim höheren Erhitzen in die entsprechenden Imide, was durch die grössere Beständigkeit der Imide bedingt wird. Eine Verallgemeinerung letzterer Reactionen zeigt sich in der Bildung des Succinimids beim Destilliren von Bernsteinsäure mit Acetamid, wobei Essigsäure frei wird: $C_4H_6O_4 + C_2H_3O.NH_2 = C_4H_4O_2.NH + C_2H_4O_2 + H_2O$. Indem Vf. die für die Succinamide beobachteten Reactionen verallgemeinert, stellt er folgende Definition für die Imide auf: „Imide sind solche Amidderivate, die durch Fixirung von H_2O in Aminsäuren und durch Fixirung von NH_3 in Amide übergehen.“ Zugleich hält er es aber für möglich, dass dem Succinimid die verdoppelte Formel $(C_4H_4O_2)_2N_2H_2$ (*Disuccinamid*) zukomme, wie das von D'Arcet, dem Entdecker des Succinimids, angenommen wurde. (Ber. Chem. Ges. **5**. 27.)

Wroblewsky hat aus dem *Metatoluidin* das *Metabromtoluol* dargestellt; es siedet bei 182–183°, spec. Gew. = 1,401. Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung giebt es keine Säure, sondern wird verharzt. Beim Bronciren giebt das Metabromtoluol ein flüssiges Dibromtoluol. (Ber. Chem Ges. **5**. 30.)

H. Hlasiwetz macht eine vorläufige Mittheilung über eine *neue Säure*, welche Weselsky beim Schmelzen der *Aloë* mit Kalihydrat zum Zwecke der Gewinnung von Orcin neben diesem erhalten hat. Sie krystallisirt sehr gut, liefert auch schön krystallisirte Salze mit Kalk, Baryt und Kupferoxyd, und zeigt ausgezeichnete Farbenreactionen mit Eisenchlorid, mit Alkalien bei Gegenwart von Sauerstoff und mit unterchlorigsauren Alkalien (purpurroth). Ihre empirische Formel ist $C_9H_{10}O_3$. Sie ist also isomer mit der *Phenylpropionsäure*, der *Hydroparacumarsäure* und der *Melilotsäure*. Erhitzt verbreitet sie einen cumarinähnlichen Geruch. Beim Schmelzen mit überschüssigem Aetzkali bis zur Wasserstoffentwickelung entsteht aus ihr Orcin. (Wien. Anz. 1872. 20.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Pflanzen- und Thierchemie.

Herm. Ludwig, Ueber das *Chromogen des Boletus cyanescens* u. anderer, auf frischem Bruche blau werdender Pilze. (Arch. Pharm. **199**. 107.)

R. Maly, Untersuchungen über die *Gallenfarbstoffe*. Fortsetzung der beiden Publicationen über diesen Gegenstand in den Sitz.-Ber. der Wien. Acad. **57** und **59**. (C.-Bl. 1868. 484). Während die früheren Untersuchungen sich vorzüglich auf die Oxydationsproducte beschränkt haben, wurde nun nascirender Wasserstoff auf *Bilirubin* einwirken gelassen, und zwar nicht blos des Gegensatzes halber, sondern auch in der Erwägung, dass das mit der Galle in den Darm gelangte Bilirubin daselbst im wesentlichen reducirenden Vorgängen ausgesetzt ist. Das Product der Reaction war ein Körper von sehr markirten Eigenschaften, von dem Bilirubin vollständig verschieden, aber identisch mit dem bisher am besten untersuchten, von Jaffé (Virchow's Archiv **47**; C.-Bl. 1869. 831; 1871. 519) dargestellten Harnfarbstoff, so dass damit ein künstlicher Uebergang vom Gallenfarbstoff zum Harnfarbstoffe gefunden ist. Die Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Bilirubinlösung ist eine sehr glatte: die durch Säuren in grossen dunkelrothen Flocken gefällte Substanz gab bei Analysen mit dem Producte verschiedener Darstellung Zahlen, die zu der Formel $C_{32}H_{40}N_4O_7$ führten: $2\,C_{16}H_{18}N_2O_3 + H_2 + H_2O = C_{32}H_{40}N_4O_7$. Der neue Körper, welcher vom Vf. *Hydrobilirubin* genannt wird, ist durch Folgendes gekennzeichnet: Die Verbindungen mit Kali, Natron, Ammon, Kalk, Baryt sind im Wasser löslich, die Lösungen braun, in verdünntem Zustande gelb wie Harn; aus conc Lösungen fällen Säuren das Pigment. Mit den meisten schweren Metallen entstehen schwer lösliche Niederschläge in rother oder braunrother Farbe, so mit Zink, Silber, Blei, Kupfer, Cadmium etc. Die Silber- und die Zinkverbindung enthalten 3 Aeq. Metall. Die sauren Lösungen und die alkoholische Lösung sind granatroth und werden beim Verdünnen rothgelb, dann aber rosenfarben; sie geben, vor den Spectralspalt gebracht, ein sehr markirtes Absorptionsspectrum,

das den Spectralabschnitt b—F umfasst und noch bei grosser Verdünnung zu sehen ist. Alkalien machen die Spectralerscheinung fast verschwinden. Die ammoniakalische Lösung der Zinkverbindung oder auch jede ammoniakalische zinkhaltige Lösung des Pigments giebt ein noch dunkleres Absorptionsband, das etwas vor C beginnt und bis zur Mitte des Spectralabschnittes C—F geht. Dieselben Lösungen zeigen eine intensiv grüne Fluorescenz von seltener Schönheit. Alles dies, den Farbenwechsel durch Alkalien und Säuren, die Eigenschaften der Metallverbindungen, die Lichtabsorption der sauren und zinkhaltigen Lösungen, die Fluorescenz etc. zeigt in genau gleicher Weise der Urobilin genannte Harnfarbstoff von Jaffé. Im Darmcanale haben Vanlair u. Masius (C.-Bl. 1871. 470) das Jaffé'sche Urobilin gefunden und J. hat die Identität bestätigt, so dass der Kreislauf der Gallenfarbstoffe klar erscheint. Im Darmcanale mit seinem oft 50 p. c. Wasserstoff enthaltenden Gasgemische findet die Reduction des Bilirubins und Biliverdins (Ber. sächs. Ges. d. Wiss. 1871) wie bei der künstlichen Darstellung Statt, das Hydrobilirubin wird zum Theil resorbirt, gelangt ins Blut und wird von den Nieren als unnütz ausgeschieden. Auf dem Wege durch das Blut ist das Hydrobilirubin sehr leicht nachzuweisen; Ochsenblutserum, das, von den letzten Blutkörperchen befreit, intensiv gelb erscheint, giebt Verdunkelung des Spectrums genau von C an, und nach Zusatz von Ammoniak und einer kleinen Menge eines Zinksalzes den oben beschriebenen, etwas nach links gerückten Streifen. Aehnliche Erscheinungen hat R. Pribram am Pferdeblutserum gesehen und nebenbei als merkwürdige Erscheinung in seiner Abhandlung „über eine neue Methode zur Bestimmung des Kalkes etc. im Blutserum" jüngst mitgetheilt. Das letzte Glied der Beweisführung, die Diffusionsfähigkeit des Hydrobilirubins, wurde im Dialysator und am Hunde nach subcutaner Injection constatirt. (Wien. Anz. 1872. 39.)

Aug. Brittner, Ueber sogen. *animalische und vegetabilische Proteïnstoffe;* eine Zusammenstellung der Darstellungsmethoden und Eigenschaften der Thier- und Pflanzenproteïnstoffe (Albumin, Caseïn, Fibrin), sowie eine kritische Sichtung und Erweiterung der bisherigen Angaben auf Grund eigner Untersuchung. Eine von der philosophischen Facultät mit dem Preise gekrönte Abhandlung. (N. Rep. Pharm. **21.** 65.)

R. Maly, Ueber das Verhalten der *Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure in der Blutbahn.* Die glykokollirende Reaction des Organismus ist noch nie auf isomere aromatische Säuren angewendet worden. Die Isomeren $\Theta_7H_6\Theta_3$ schienen hierzu zweckmässig, da für die eine der drei bekannten, die Salicylsäure von Bertagnini, die Reaction im positiven Sinne bereits entschieden war. Es blieben also noch Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure; die Untersuchung beider in dieser Richtung ist im vorigen Sommer auf des Vf's. Veranlassung von **Löbisch** begonnen und nunmehr vom Vf. vollendet worden. Dabei hat sich ergeben, dass die durch den Harn ausgeschiedenen Reactionsproducte nach Einnahme beider Säuren nicht die Zusammensetzung der unter gleichen Umständen entstehenden *Salicylursäure* haben, wohl aber die Glykokollgruppe enthalten. (Wien. Anz. 1872. 41.)

Medicinische Chemie.

Church, Darstellung *reiner Carbolsäure* zu medicinischer Anwendung. 1 Pfd. der besten im Handel vorkommenden Carbolsäure wird in 20 Pfd. kaltes destillirtes Wasser gebracht, wobei man darauf zu achten hat, dass nicht sämmtliche Säure in Lösung geht. Bei Anwendung eines guten Präparates bleiben nach von Zeit zu Zeit wiederholtem Umschütteln 2—3 Unzen der Säure auf dem Boden des benutzten Gefässes zurück, genug, um alle Verunreinigungen darin anzusammeln. Bei Benutzung einer Säure von schlechter Qualität muss man weniger Wasser oder mehr Säure anwenden. Die erhaltene wässerige Lösung wird mit einem Heber abgezogen und nöthigenfalls durch schwedisches Filtrirpapier filtrirt, bis man sie vollkommen klar erhält; dann wird sie in einen hohen Cylinder gegossen, mit gepulvertem reinen Kochsalze versetzt und so lange umgerührt, bis sich von diesem nichts mehr löst. Nach ruhigem Stehen schwimmt der grösste Theil der Carbolsäure als eine gelbe ölige Schicht auf der Salzlösung und braucht nun blos mittels eines Hebers oder einer Pipette abgehoben zu werden, worauf sie zur Benutzung fertig ist. Da sie 5 p. c. und mehr Wasser enthält, so krystallisirt sie in der Regel nicht, man kann aber ihre Krystallisation bewerkstelligen, wenn man sie in eine Retorte bringt und aus derselben mit etwas Kalk destillirt. Der bis ungefähr 185° C. übergegangene Antheil zeigt bei gewöhnlichen Temperaturen kaum einen Geruch., höchstens riecht diese Säure schwach nach Geraniumblättern, und Vf. hat diese merkwürdige Eigenschaft benutzt, um den der absolut reinen Carbolsäure eigenthümlichen schwachen Geruch zu maskiren, indem er derselben per Unzenmaass 4 Tropfen französischen Geraniumöles zufügte; durch diesen Zusatz wird überdies die reine krystallisirte Säure verflüssigt. Das beschriebene Verfahren ist allerdings mit einem beträchtlichen Verluste an Material verbunden, man kann aber die zurückbleibende Salzlösung der Destillation unterwerfen und dadurch einen zweiten Antheil reiner Carbolsäure gewinnen, welche ein sehr angenehmes und wirksames Desinfections- und Desodorisationsmittel für den Hausgebrauch bildet. Die reine Carbolsäure wird in 230 Thln. Wasser ge-

löst, als Gurgelwasser, in 25 Thln. Wasser gelöst zum Auspinseln des Schlundes angewendet; mit 50 Thln. Wasser verdünnt wird sie mittels eines Zerstäubers als Carbolsäureregen benutzt. Mit Olivenöl oder einem anderen fetten Oele (1:25) oder mit Glycerin vermischt, lässt sie sich zum Verbinden von Wunden und Geschwüren benutzen. (Polyt. Journ. **202**. 280.)

O. Becker berichtet über *Vergiftungs-Erscheinungen* in Folge des Genusses von *Haferbrod*. Die Erscheinungen, welche auf den Genuss des Brodes eintraten, waren folgende: Etwa 3 Stunden darnach stellte sich ein heftiges Zittern an allen Gliedern ein, starker Schweiss brach am ganzen Körper, von unten nach oben schreitend, aus, der Kopf war eingenommen, es bemächtigte sich der betr. Leute ein so starker Schwindel, dass sie zusammenbrachen. Eine Untersuchung des zum Brode verwendeten Hafers ergab, dass derselbe ausser anderen Verunreinigungen namentlich eine grössere Menge (etwa $^1/_6$) der Schliessfrüchte von *Lolium temulentum* enthielt. (Arch. Pharm. **199**. 128.)

Pharmaceutische Chemie.

Haltbare Zinkchloridstäbe zum Aetzen erhält man durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. Zinkchlorid mit 1 Thl. Chlorkalium und Einhüllen der geformten Masse in Zinnfolie. (The Pharmacist etc. 1871. 181; Arch. Pharm. **199**. 176.)

Wood bereitet *Liquor Bismuthi*, indem er aus basisch-salpeters. Wismuthoxyd durch Kochen mit Kalilauge das Wismuthoxyd abscheidet und letzteres mit einer Mischung von Citronensäure mit citronens. Ammoniak kocht. 9 Thle. Wismuthoxyd, 16 Thle. Citronens., 12 Thle. conc Lösung von citronens. Ammoniak u. Wasser. (Pharm. Journ. and Transact. 1871. 233; Arch. Pharm. **199**. 176.)

Jul. Jobst, Ueber das einheimische Opium von 1871. (N. Rep. Pharm. **21**. 1.)

Carl v. Schroff, Ueber chinesisches *Aconit* und *Aconitum heterophyllum* Wall. (N. Rep. Pharm. **21**. 29.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Wyndham Robertson, Notizen über das *Gyps- und Salzvorkommen in Holstein* (Virginia). (Engin. and Mining Journ. **10**. 6.)

Credner, Grosse Masse *gediegenen Kupfers* vom Phönixgange am Lake Superior. Dieselbe hatte 65 Fuss Länge, 32 Fuss Höhe und 2 Fuss Dicke; von diesen 4160 Cubikfuss sind $^2/_3$ reines Kupfer bei 15000 Ctr. Gewicht. Diese Kupfermasse liefert $^1/_3$ so viel Kupfer wie das gesammte Mansfeld während eines Jahres. (Leonhardt's Jahrb. 1870. 86.)

S. C. Rammelsberg, Ueber die Beziehungen zwischen Form und Zusammensetzung bei den natürlichen *Tantal-* und *Niobverbindungen*. (Ber. Chem. Ges. **5**. 17.)

Sterry Hunt, Ueber *Eisensande*. (Engin. and Mining Journ. **10**. Nr. 2.)

G. Tschermak, Ueber *zwei Meteoriten* aus Indien. Der eine davon, welcher bei Shergotty am 25. Aug. 1865 fiel, ist äusserlich den Meteoriten von Stannern ähnlich und gehört in der That zu den ungewöhnlichen Meteorsteinen. Seine Bestandtheile sind ein Augit, ein farbloses tesserales Silicat und Magnetit. Das tesserale Silicat hat die Zusammensetzung eines Labradorits. Es wurde *Maskelynit* genannt. Dieser und der Magnetit waren bisher in den Meteoriten noch nicht gefunden worden. — Der andere Stein, welcher am 23. Mai 1865 bei Gopalpur fiel, ist namentlich durch die Beschaffenheit seiner Oberfläche merkwürdig, welche die Stellung erkennen lässt, in der sich der Stein bezüglich seiner Bahn während des Fluges durch die Atmosphäre befand. In dem Meteoriten wurden nachgewiesen: Nickeleisen, Magnetkies, Chromit, Olivin, Bronzit und ein feldspathartiger Bestandtheil. Der Stein ist zum Theil aus Kügelchen zusammengesetzt, welche dieselben Gemengtheile enthalten wie die tuffähnliche Grundmasse. Diese Structur, welche sehr vielen Meteoriten gemeinsam ist, führt zu der Vorstellung, dass die entsprechende meteorische Masse früher aus starren Theilen bestand, welche durch gegenseitige Reibung Staub und Kügelchen erzeugten, die sich später wieder zusammenballten. (Wien. Anz. 1872. 43.)

7. Analytische Chemie.

Armin Junge und **K. Mitzopulos**, Verbessertes *Kautschuk-Löthrohrgebläse*. Dasselbe besteht aus 3 Theilen: einem Gummiblasebalge, dem Spitzenstative und dem Regulator. Die beiden ersteren sind wie bei gewöhnlichen Gebläsen eingerichtet. An Stelle des in der Regel aus Gummi gefertigten Regulators wenden Vff. eine 0,15 Mtr. hohe u. 0,09 Mtr. weite Flasche an, deren Hals etwa 0,04 Mtr. weit ist. In letzteren passt ein doppelt durchbohrter Gummikork. Durch diesen gehen zwei knieförmig gebogene Glasröhrchen, welche mit Gummischläuchen in Verbindung stehen, von denen der eine nach dem Spitzenstative, der andere nach dem Blasebalge führt. In dem ersteren befindet sich das Wesentliche der ganzen Einrichtung, nämlich drei nach beiden Seiten hin zu Spitzen mit feiner Oeffnung

ausgezogene Glasröhrchen. Wird nun durch den anderen Schlauch Luft stossweise in die Flasche gepresst, so kann sie aus derselben nur entweichen, indem sie durch die 6 feinen Oeffnungen der Glasröhrchen tritt, welche im anderen Schlauche eingeschaltet sind. Da aber durch die feinen Löcher die Luft nicht in demselben Maasse entweichen kann wie sie eintritt, so erhält die Luft in der Flasche eine gewisse Spannung und strömt durch die Löthrohrspitze constant aus. Die Glasröhrchen sind 0,05 Mtr. lang u. 0,0075 Mtr. weit. Dauerhafter wird der Apparat, wenn man anstatt der Glasflasche einen Blechcylinder von 0,1 Mtr. Höhe und 0,05 Mtr. Durchmesser anwendet, in dessen Deckel zwei Blechröhren münden. Anstatt der Glasröhrchen kann man dann auch kleine hohle Metallcylinder benutzen, deren beide Grundflächen je ein feines Loch haben. Mit dem so construirten Gebläse ist man im Stande, einen vollständig constanten Luftstrom zu erzeugen und dürfte dasselbe vorzüglich für solche von praktischem Interesse sein, die mit einem Löthrohrgebläse zu arbeiten gedenken in Gegenden, wo ein Ersatz, resp. eine Reparatur der betr. Instrumente schwierig, wenn nicht gar unmöglich ist. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **31.** 18.)

John Parry, Beschreibung eines neuen Eudiometers. (Chem. News **24.** 282.)

Blunt weist die Gegenwart von *Salpetersäure im Wasser* nach, indem er das Wasser unter Zusatz von kohlensaurem Kali eindampft, damit alles Ammoniak vertrieben wird, dann den Rückstand in Wasser löst und die Lösung in einem luftdicht verschlossenen Gefässe mit Natriumamalgam in Berührung bringt. Das sich durch nascirenden Wasserstoff aus der Salpetersäure bildende Ammoniak wird mit Nessler's Reagens nachgewiesen. (Arch. Pharm. **199.** 130)

E. Biltz hat seine Untersuchungen über die *Chlorimetrie* mittels *schwefelsauren Eisenoxydulammoniaks* (C.-Bl 1871 374) fortgesetzt und ist durch die hierdurch gewonnenen Resultate veranlasst, in seinen früheren Urtheilen zu beharren und das schwefelsaure Eisenoxydulammoniak als durchaus ungeeignet zur Chlorimetrie zu erklären. Denn sein Ammoniakgehalt entzieht dem Eisenoxydul auf zwei Wegen einen nicht unerheblichen Antheil an Chlor, und nur der eine Weg lässt sich durch Zusatz von Säure verschliessen, oder durch Erhitzen rückläufig machen. Es kann auch nicht zweifelhaft sein, dass die Erhitzung der fraglichen Probeflüssigkeit die Sache keineswegs auf den Punkt bringt, dass man die Methode auch nur für die gewöhnliche Praxis empfehlen könnte. (Arch. Pharm. **199.** 97.)

E. Biltz bemerkt in Bezug auf die von Löwenthal und Lenssen (C. Bl. 1863. 162) erwähnte und vorhandenem Chlor zugeschriebene *Guajakharzreaction auf Eisenoxydul*, dass dieselbe auch ohne jede Dazwischenkunft von Chlor eintritt, wenn man Eisenvitriol mit absolut reinem übermangansauren Kali oxydirt, welches keine Spur Chlorkalium enthält. Er setzte zu einer Eisenvitriollösung die äquivalente Menge Chamäleon in 5 Portionen, und beobachtete, dass die Flüssigkeit schon nach dem Zusatz der vorletzten Portion anfing, die aus einigen Tropfen Schönbein'scher Guajakharztinctur und Wasser gemischte milchige Flüssigkeit zu bläuen. Wurde dann Chamäleon bis zur Röthung zugesetzt, und die Röthung durch ein wenig Eisenvitriol wieder zum Verschwinden gebracht, so war die Bläuung noch stärker. Verfuhr man umgekehrt, und setzte Eisenvitriollösung zu Chamäleon bis eben zur Entfärbung, so wurde auch durch diese Flüssigkeit die blaue Färbung sofort hervorgerufen. Es scheint demnach, dass die Uebermangansäure nur bei grösserem Ueberschusse an Eisenoxydul völlig zu Manganoxydul reducirt wird, in der Nähe der erreichten Oxydation jedoch, sowie bei Wegnahme einer überflüssig zugesetzten Menge durch wenig Eisenoxydul nicht glatt auf Oxydul zurückgeht. Es scheint eine nicht alsbald sichtbare Ausscheidung von fein suspendirtem Manganoxyd stattzufinden, und hierdurch die Bläuung des Guajakharzes zu erfolgen. (Arch. Pharm. **199.** 105.)

Blodget Brisson, Methode, in den *Chromeisensteinen* den Gehalt an *Eisen* und *Chrom* rasch und sicher zu bestimmen. (Engin. and Mining Journ. **10.** Nr. 3.)

Seegen, Ueber eine Methode, kleine Mengen *Zucker* mit grosser Bestimmtheit im *Harne nachzuweisen*. Die Trommer'sche Probe ist die empfindlichste Zuckerprobe; sie hat aber für den Nachweis kleiner Mengen im Harne gelösten Zuckers einen zweifachen Nachtheil: gewisse Harnbestandtheile verhindern die Ausfällung des gebildeten Kupferoxyduls und es kommt blos zu einer missfarbigen Ausscheidung; es wird ferner durch Harnsäure eine ganz ähnliche Reduction hervorgebracht. Seegen filtrirt den Zuckerharn durch gute Blutkohle, wäscht die Kohle mit etwas Wasser aus und benutzt das Waschwasser zur Trommer'schen Probe. Bei vielen Harnen ist das Waschwasser gegen die Trommer'sche Probe so empfindlich, wie eine wässrige Zuckerlösung und man kann den Zucker in einem solchen 0,01 p. c. Zucker enthaltenden Harne noch durch eine schöne Ausscheidung von Kupferoxydul nachweisen. Bei anderen, sehr conc. Harnen mit hohem spec. Gewichte gelingt der Nachweis so kleiner Mengen nicht, aber bei grösserer Zuckerquantität, bei 0,05 p. c. z. B., geben die Waschwässer eine weit bessere Reduction als der ursprüngliche Harn oder der durch Kohle zur Farblosigkeit filtrirte Harn. Eine wässrige Harnsäurelösung von 0,1 p. c. Harnsäuregehalt reducirt Kupferoxyd zu schönem Oxydul, aber die durch Kohle filtrirte Lösung oder das Waschwasser verhalten sich gegen Kupferoxyd vollständig negativ. Die Harnsäure ist in der Kohle zurückgeblieben. Wenn es sich um eine quantitative

Zuckerbestimmung handelt, darf nach des Vf. Versuchen der Harn nicht durch Kohle filtrirt werden, da die Kohle einen beträchtlichen Theil Zucker zurückhält, welcher weder durch kaltes noch durch heisses Wasser aus der Kohle ausgewaschen werden kann. (Wien. Anz. 1872. **29.**)

8. Technische Chemie.

Metallurgie.

Regenerativ-Oefen, Neuere Verbesserungen zur Winderwärmung von Hohöfen. (Engin. and Mining Journ. **10.** Nr. 2.)

Sterry Hunt, Der *Ellershausen'sche Process.* (Engin. and Mining Journ. **10.** Nr. 1.)

Rust, Ueber das *Schweissen des Kupfers.* (Engin. and Mining Journ. **10.** Nr. 1.)

Siemens, Methode aus *Erzen* direct *Eisen* und *Stahl* zu machen. (Engin. and Mining Journ. **10.** Nr. 1.)

Chandelon, *Explosion durch Acetylenbildung in kupfernen Gasleitungsröhren.* Ein Arbeiter hatte eine Gasröhre von Rothkupfer bis zur Hälfte ihres Durchmessers eingefeilt. Beim Herausziehen der Feile entstand eine Explosion mit starkem Knall und der Arbeiter verbrannte das Gesicht. Bei näherer Untersuchung ergab sich die explosive Substanz als Acetylen, und es dürfte sich empfehlen, das Kupfer für Herstellung von Leuchtgasröhren zu verbieten. (Rev. univers **30.** 148.)

Crossley, Ueber die Darstellung des *Hämatitroheisens* in England. Während die oolithischen Erze des Clevelanddistrictes leichtflüssig sind, bieten die strengflüssigeren Hämatiterze mehr Schwierigkeiten bei der Verhüttung dar. Erfahrungsmässig geben Oefen für letztere die besten Resultate, wenn sie bei 50—55 Fuss Höhe etwa 15 Fuss Kohlensackweite und 9000—10000 Cubikfuss Inhalt besitzen. Die grösseren Oefen von Askam-in-Furness, 67 Fuss hoch, 19 Fuss im Kohlensack und 18 Fuss an der Gicht mit bei 13,000 Cubikfuss Volumen, arbeiteten Anfangs wegen zu engen Aufgebetrichters von $7^1/_2$ Fuss Weite nicht besonders, gehen aber besser, seitdem letztere auf $12^1/_2$ Fuss erweitert worden. Ein solcher Ofen producirt wöchentlich 400—460 Tons Roheisen. Die Gasentziehung mittels Doppeltrichters, wie in Cleveland, ist nur auf wenig Werken (Carnforth, Askam) angewandt, indem sich bei halb offener Gicht sorgfältiger chargiren lässt, was bei der grossen Festigkeit der Erze von Wichtigkeit ist. Die Gichtgase enthalten wenig Kohlensäure in Folge eines angewandten grossen Ueberschusses an Brennmaterial. Neuerdings versucht man zu Askam einen 75 Fuss hohen Ofen mit 23 Fuss Durchmesser im Kohlensacke und 14 Fuss Gichtöffnung, indem man die in Cleveland gemachten Erfahrungen auch hier anwenden will. Das Haupterz enthält 58,10 p. c. Eisen und 15,5 p. c. Kieselsäure, irisches Zuschlagserz 17 bis 50 p. c. Eisen; die Schlacke 38 p. c. Kieselsäure, 10 p. c. Thonerde und 42 p. c. Kalkerde; das Roheisen 2,7—3,9 Graphit, 0,109—1,222 chem. geb. Kohlenstoff, 0,004—0,031 Schwefel und Phosphor. (Berggeist 1871. Nr 68; B.- u. Hüttenm. Z. **31.** 19.)

Die chemische Empfindlichkeit *des Eisens und des Stahles* gegen corrodirende Einflüsse. (Engin. and Mining Journ. **10.** 5.)

Producte der Gährung.

G. Gläsner, Untersuchung *deutscher und ausländischer Weine.* Bei der Ausführung der Analysen folgte Vf. den Angaben Mohr's, in dessen Werke über den Wein. Der Spiritusgehalt in Gewichtsprocenten ward nach dem spec. Gew des Destillates, der Traubenzucker mit Kupferlösung bestimmt. Die bei Herstellung des Weinextractes angewandte Temperatur hat 100° nicht überschritten. Andere Chemiker nehmen 120° an, Vf. hält diese Temperatur für zu hoch, als dass sie das Weinextract ohne Zersetzung ertragen könnte.

Name des Weines.	Gewichts- p. c. Alkoh.	p. c. Traubenzucker	p. c. freie Säure	p. c. Extract	p. c. Asche
65er Hochheimer	9,613	0,329	0,461	2,463	0,179
68er Laubenheimer	9,994	0,417	0,563	2,736	0,198
68er Markgräfler	8 132	0,215	0,515	1,854	0,187
68er Wachenheimer	8,200	0,491	0,558	3,801	0,192
68er Bodenheimer	10,542	0,333	0,441	1,874	0,186
65er Wachenheimer	8,984	0,294	0,529	2,150	0,202
65er Erbacher	9,927	0,510	0,515	2,628	0,190
65er Forster Traminer	9,569	0,474	0,561	2,444	0,182
65er Rüdesheimer	9,989	0,454	0,514	2,916	0,180
68er Dürkheimer	7,994	0,263	0,480	2,166	0,171
68er Hambacher	7,783	0,255	0,579	2,146	0,178
68er Niersteiner Rehbacher	8,981	0,252	0,479	3,120	0,184
68er Zürcher Seewein	7,094	0,089	0,650	1,693	0,162

Name des Weines.	Gewichts-p. c. Alkoh.	p. c. Traubenzucker	p. c. freie Säure	p. c. Extract	p. c. Asche
Rother Neuenburger	9,630	0,132	0,415	2,440	0,185
65er Casteler v. Schlossberg	8,271	0,125	0,550	1,795	0,178
67er Hallauer (Cant. Schaffhausen)	8,700	0,104	0,381	2,505	0,274
65er Schloss Lenzburger Riessling	7,782	0,166	0,600	2,422	0,246
65er Jacobsberger	9,414	0,128	0,392	2,138	0,279
67er Yvorne (Waadt)	9,207	0,167	0,533	1,824	0,195
Tokayer	16,836	11,363	0,251		
Xeres	20,961	3,571	0,427		
Malaga	12,461				
Petit Medoc Bordeaux	10,543				
St. Julien	10,491				
Cantenac	9,782				
Château Larose	7,472				

(Arch. Pharm. 189. 117.)

Photographie.

Aug. Vogel, Zur *Darstellung des Collodiums.* In einem Glascylinder übergiesst man 30 Grm. feingepulverten Salpeter mit 30 Grm. englischer Schwefelsäure und rührt so lange mit einem Glasstabe um, bis der Salpeter gänzlich zergangen ist. In die Mischung trägt man dann 2 Grm. Baumwolle ein und arbeitet dann ungefähr 5 Minuten gut durch. Hierauf wird mit vielem Wasser so lange ausgewaschen, bis kaum eine schwach saure Reaction der Wolle mehr bemerkbar bleibt. Zur Beschleunigung der Operation behandelt man nun die gut ausgedrückte Baumwolle mit starkem Alkohol, um auch die letzten Spuren der Säure vollständig zu entfernen. Das Trocknen der in dünne Schichten auseinandergezogenen Wolle geht nach diesem Verfahren sehr rasch von Statten. Die getrocknete Wolle löst sich leicht und ohne Rückstand in einem Gemische aus gleichen Theilen Schwefeläther und Alkohol. Nach dieser Bereitungsart war stets ein Collodium gewonnen worden, welches auf eine Glasplatte ausgegossen eine ganz durchsichtige Schicht hinterliess. Es musste auffallen, dass bei den Collodiumdarstellungen jüngster Zeit ein Präparat erzielt worden war, welches auf eine Glasplatte ausgegossen eine undurchsichtige Schicht zurückliess, d. h. ein Collodiumpräparat, welches für photographische Zwecke sich unbrauchbar erwies. Mehrfache Versuche haben darauf geführt, dass die englische Schwefelsäure, welche zu den späteren Darstellungen verwendet worden, die Ursache des veränderten Präparates sei. Bekanntlich ist zwar die englische Schwefelsäure niemals ganz frei von Salpetersäure, die Prüfung der zur Collodiumdarstellung verwendeten Säure zeigte aber, dass diese Sorte eine ungewöhnlich grosse Menge von Salpetersäure enthalte. Es wurden nun die Quantitätsverhältnisse von Salpeter- und Schwefelsäure in der Art abgeändert, dass man 30 Grm. Schwefelsäure auf 15 Grm. Salpeter nahm. Die in dieses Gemisch aus Salpeter und Schwefelsäure gebrachte Baumwolle gab ein Collodium, welches auf einer Glasplatte verdampft eine vollkommen durchsichtige Schicht zurückliess. Es scheint hiernach sehr wahrscheinlich, dass der ungewöhnlich vermehrte Gehalt der englischen Schwefelsäure an Salpetersäure zu einem undurchsichtigen Collodium Veranlassung geworden. Vf. theilt noch folgende Beobachtung mit. Wenn man Collodiumwolle in einer Menge, welche 30 Grm übersteigt, auf einmal, d. h. in einer einzigen Operation, darstellt, so zeigt sich das Collodium in seinem optischen Verhalten etwas verändert, dasselbe findet statt, wenn man die Wolle, um die letzten Reste von Säure zu entfernen, mit Ammoniak, statt mit Alkohol auswäscht. (N. Rep. Pharm. **21.** 6.)

Aug. Vogel, *Essigsaures Silberoxyd aus dem Silberbade der Photographen.* In dem Silberbade der Photographen wird nicht selten die Bildung weisser seideglänzender Krystalle in grossen Mengen beobachtet. Es wurden ungefähr 30 Grm. solcher Krystalle, aus dem Silberbade durch Filtration abgeschieden, dem Vf. zur Untersuchung gegeben. Auf Platinblech erhitzt, verbrennen sie und hinterlassen metallisches Silber. Weitere Prüfung ergab diese Krystalle als essigsaures Silberoxyd mit Spuren von Salpetersäure. Die Bildung von essigsaurem Silberoxyd ist unter diesen Verhältnissen insofern nicht auffallend, als das mit Essigsäure angesäuerte Silberbad, wenn es nach und nach zu sauer reagirt, wiederholt mit Ammoniak neutralisirt wird. Durch die Einwirkung des hierbei sich bildenden essigsauren Ammoniaks erklärt sich das allmälige Entstehen krystallinischen essigsauren Silberoxydes. (N. Rep. Pharm. **21.** 6.)

Verschiedenes.

Em. Zettnow spült, um *Flaschen*, *Röhren etc. schnell auszutrocknen*, dieselben zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether aus und verjagt letzteren durch Einblasen von Luft mittels des Blasebalges. Um *enge Röhren mit weiten zu verbinden*, zieht man die weitere Röhre in eine Spitze aus und bricht dieselbe so weit aus, dass sie der engeren Röhre an Dicke gleichkommt. (Pogg. Ann. **145.** 170.)

Ueber Bacterien,

von

Ferd. Cohn.

Die Untersuchungen des Vfs. sind durch das Bestreben angeregt worden, die bekannten Versuche von Schwann, Schröder und Pasteur in die Form von Vorlesungsexperimenten zu bringen, da die wichtigen Gesetze, welche durch dieselben festgestellt werden, den Studirenden nur durch Anschauung zur Evidenz gebracht werden können. Zu diesem Behufe benutzte er für die Ernährung der Bacterien nur solche Eiweissverbindungen, welche, wie gekochtes Hühnereiweiss, der Kleber vieler Pflanzensamen, sowohl im kalten als auch im kochenden Wasser unlöslich, dieses daher an sich weder färben noch trüben; er schloss dagegen alle diejenigen Stoffe aus, welche schon im frischen Zustande das Wasser trüben oder beim Kochen durch Schäumen oder Extraction die Durchsichtigkeit desselben aufheben, wie z. B. gelöstes Eiweiss, Blut, Fleisch, viele Pflanzenstoffe. Auf diese Weise erreichte er, dass die Entwickelung der Bacterien und der dieselbe begleitende Eintritt der Fäulniss auch ohne mikroskopische Untersuchung sofort an der beginnenden Trübung des Wassers sich beurtheilen lässt.

Die Versuche wurden so angestellt, dass in Kölbchen mit langem Halse würfelförmige Stückchen von hartgekochtem Hühnereiweiss oder von gekochten Erbsen, bei denen der auf den Schnittflächen gebildete Stärkekleister vorher sorgfältig abgewaschen worden, zugleich mit einer bestimmten Menge destillirten Wassers eingeführt, die Kölbchen sodann im Wasserbade $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde theils bei 100° C., theils bei niederen Temperaturen erhalten, schliesslich die Oeffnungen der Kölbchen theils zugeschmolzen, theils mit Baumwolle verstopft wurden. Hierbei konnte nicht blos die Thatsache ausnahmslos festgestellt werden, dass in zugeschmolzenen oder durch Baumwolle verstopften Kölbchen schon nach kurzem Kochen weder Fäulniss noch Bacterienbildung eintritt, sondern dass auch ein Erwärmen auf 80° C., vielleicht schon auf 75° C., das Eintreten dieser beiden Processe völlig hindert, während Erwärmung auf 70° dieselben nicht ausschliesst. Dagegen hat sich in einer ganzen Anzahl Kölbchen, die eine Erwärmung von 80°, ja von 100° durchgemacht, nach einiger Zeit, z. Th. erst nach Monaten, Penicillium-Mycel entwickelt, ohne dass damit auch nur in einem einzigen Falle Bacterienbildung und Fäulniss verbunden gewesen wäre. Es ergiebt sich hieraus mit vollster Evidenz, dass Bacterien und Penicillium von einander unabhängig sind, dass Bacterien sich nicht aus Penicillium entwickeln, dass das Penicillium nicht Fäulniss veranlasst, dass endlich Bacterienkeime schon nach kurzer Zeit bei 80° getödtet werden, nicht erst nach stundenlangem Sieden, oder gar erst bei 200°, wie noch in neuester Zeit Wyman und Grace Calvert behauptet haben. Ob dagegen die Penicilliumsporen wirklich ein längeres Kochen bei 100° ohne Verlust ihrer Keimkraft überdauern, oder ob in die Kölbchen nicht einzelne Sporen nachträglich aus dem Baumwollenpfropfe herabgefallen sind, lässt Cohn vorläufig dahingestellt; in den zugeschmolzenen Kölbchen hat sich kein Penicillium-Mycel eingefunden.

Eine ausführlichere Besprechung seiner Versuchsreihen-Geschichte über Bacterien soll das im Drucke befindliche 2. Heft von Cohn's Beiträgen zur Biologie der Pflanzen bringen; das Folgende ist ein Resumé der bis jetzt ermittelten Thatsachen:

1. Die Bacterien sind Zellen; bei den grössten Formen können wir mit Hülfe der stärkeren Immersionssysteme einen protoplasmaartigen und höchst wahrscheinlich stickstoffhaltigen Zellinhalt, feste, lebhaft lichtbrechende Körnchen, so wie eine scharfe Umgrenzung, jedoch keine doppeltcontourirte Zellmembran, wie ja auch nicht bei den meisten Schwärmzellen, unterscheiden; eine Cellulosehaut scheint nicht

vorhanden zu sein. Ihre Bewegung ist anscheinend nicht durch Cilien hervorgebracht.

2. Das Protoplasma der Bacterienzellen ist farblos (mit Ausnahme der Bacterien der Pigmentgährungen), besitzt aber ein anderes Lichtbrechungsvermögen als Wasser; wenn daher Bacterien in grösserer Zahl im Wasser vertheilt sind, so machen sie dasselbe trübe, ganz so wie die Butterkügelchen die Milch, oder die Hefenzellen eine Zuckerlösung trüben. Das Wasser verliert um so mehr an Durchsichtigkeit, je reichlicher sich die Bacterien vermehren; es ist daher die Trübung ein makroskopisches Kennzeichen für die Entwickelung der Bacterien.

3. Die Bacterienzellen vermehren sich durch Quertheilung in zwei gleichwerthige Tochterzellen, die sich bald wieder quertheilen; die Theilungsgenerationen isoliren sich entweder sofort, oder bleiben eine Zeit lang in kettenartigem Zusammenhang. Die Vermehrung ist einerseits von der Ernährung, andererseits von der Temperatur beeinflusst; sie hört bei niederen Temperaturen gänzlich auf und wird bis zu einem gewissen Maximum durch die steigenden Temperaturen beschleunigt.

4. Die Bacterien assimiliren stickstoffhaltige Verbindungen, aus denen sie ihr Protoplasma bilden; nach Analogie der Pilze und mundlosen Infusorien ist anzunehmen, dass sie flüssige, in Wasser gelöste Eiweissverbindungen für ihre Ernährung endosmotisch aufnehmen; nach Pasteur sollen sie auch aus Ammoniakverbindungen ihren stickstoffhaltigen Zelleninhalt bilden können; in wie weit sie auch andere Stickstoffverbindungen (Nitrate, Nitrite, Alkaloïde etc.) assimiliren, ist nicht festgestellt.

5. Die Bacterien vermögen auch feste, in Wasser nicht lösliche Eiweissverbindungen zu assimiliren, nachdem sie dieselben vorher verflüssigt haben. Wird hartgekochtes Hühnereiweiss oder in Wasser unlöslicher Kleber mit Wasser übergossen, welches nur wenig Bacterien enthält, so zeigt sich nach einiger Zeit zunächst an der Oberfläche des Eiweisskörpers eine trübe Schicht von Bacterien, welche, rasch wachsend, als eine weissliche Wolke den Körper einhüllt, während das darüber stehende Wasser noch lange klar und bacterienfrei bleibt. Allmälig steigt der milchige Bacterienstrom scharf abgegrenzt in der Wassermasse empor, gelangt zur Oberfläche und vertheilt sich schliesslich gleichmässig im Wasser; es lässt sich leicht erkennen, dass in den Bacterienströmen der feste Eiweisskörper eine theilweise Lösung erlitten hat, welche eben die Ernährung der Bacterien vermittelt; allmälig verflüssigt sich das Eiweiss unter Einwirkung der Bacterien zu einer schmierigen Substanz und wird mit der Zeit völlig aufgezehrt. Während dieser Vorgänge bilden sich verschiedene Nebenproducte, die sich zum Theil durch den Geruch bemerkbar machen, jedoch meist nicht näher untersucht sind. Das Verflüssigen und Desorganisiren fester Eiweissverbindungen ist keineswegs ein rein chemischer, durch die Affinität des Wassers oder des Sauerstoffes oder durch spätere Zersetzung herbeigeführter Process, da derselbe auch bei Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff, aber bei Ausschluss von Bacterien niemals eintritt; er ist daher eine Arbeitsleistung der Bacterien. Dieses Verflüssigen fester oder halbflüssiger Eiweisskörper in Verbindung mit deren Assimilation durch die Bacterien und den dabei auftretenden Nebenproducten wird als Fäulniss bezeichnet.

6. Die Bacterien sind die einzigen Organismen, welche die Fäulniss eiweissartiger Substanzen herbeiführen; wenn andere Organismen (Schimmelpilze und Infusorien etc.) dergleichen Stoffe ebenfalls assimiliren, so bewirken sie ohne Zweifel auch eigenthümliche, jedoch nicht näher bekannte Veränderungen derselben, aber keine Fäulniss; die Bacterien allein sind Saprogene (von σαπρός faul, verfault, stinkend, ranzig, schimmelig, durch Alter unbrauchbar, verdorben, morsch, hässlich), während die Schimmelpilze als Saprophyten, Infusorien, Nematoden, gewisse Dipterenlarven und andere Thierchen als Saprozoen bezeichnet werden können.

7) Je reichlichere Nahrung die Bacterien finden, desto stärker vermehren sie

sich und desto grösser werden die Zellen, obwohl sie natürlich nie ein gewisses Maximum überschreiten. Wahrscheinlich giebt es verschiedene Gattungen und Arten von Bacterien, die auf bestimmte stickstoffhaltige Verbindungen angewiesen sind, um bestimmte Zersetzungen zu veranlassen; doch ist hierüber nichts Sicheres ermittelt, und nach äusseren Merkmalen unterscheiden wir bis jetzt mit Hoffmann Mikrobacterien, Mesobacterien und Makrobacterien; vielleicht wäre eine Eintheilung in Punkt- oder Kugelbacterien (Termo; hierher Monas prodigiosa), Cylinderbacterien (Bacterium im engeren Sinne) und Schraubenbacterien (Vibrio, Spirillum) vorzuziehen.

8) Indem die stickstoffhaltigen Nährstoffe aufgezehrt werden, hören die Bacterien allmälig auf, sich zu vermehren und gehen aus dem beweglichen in den Ruhezustand über, wobei sie in der Regel Intercellularsubstanz ausscheiden und sich in palmellartige Massen (Zoogloea) zusammenhäufen. In diesem Stadium können sie noch wachsen und sich theilen, auch unter Umständen wieder ausschwärmen. Die Bacterien verhalten sich hierbei analog den Euglenen, Chlamydomonas u. a. mikroskop. Organismen, die unter gewissen Umständen in Ruhezustand eintreten und durch Intercellularsubstanz zu schleimigen Häuten nach Art der Palmellen sich vereinigen.

Ist alle assimilationsfähige Nahrung erschöpft, so setzen sich die Zoogloeamassen am Boden ab und das Wasser wird wieder völlig klar, wie eine ausgegohrene Zuckerlösung nach Absatz der Hefe sich wieder klärt. Schleimartige (Palmella-) Massen bilden auch diejenigen Bacterien, welche sich in feuchter Luft auf stickstoffhaltigem Nährboden (gekochten Kartoffeln etc.) entwickeln; diese erzeugen als Nebenproducte ihrer Assimilationsthätigkeit gewöhnlich rothe, violette, gelbe, grüne und braune Farbstoffe (Anilinfarben?).

9. Wenn Wasser, in welchem Bacterien leben, verdunstet, so werden zahllose Bacterien in die Luft fortgeführt und zwar vorzugsweise die kleinsten, kugligen Zellen.

Man kann dieselben leicht demonstriren, wenn man ein mit bacterienhaltigem Wasser von etwa 25° C. halbgefülltes Becherglas, mit einer Glasplatte bedeckt, in einen kalten Raum bringt, worauf sich der Wasserdunst bald auf der Unterseite der Glasplatte in Tropfen niederschlägt; durch Aufgiessen von Aether auf die Oberseite der Glasplatte kann man die Tropfenbildung beschleunigen. Der niedergeschlagene Wasserdunst ist stets von zahllosen kugligen Mikrobacterien, doch auch von cylindrischen reichlich erfüllt. Es sind dies die Bacterienkeime, welche demnach bei aller Verdunstung faulender Flüssigkeiten in die Luft aufsteigen, beim Einathmen der Luft eingeschluckt, mit meteorischen Wasserniederschlägen auf alle Körper abgesetzt werden und daher auch in allen der Luft ausgesetzten Eiweissverbindungen zu Erregern der Fäulniss werden, da ihre Lebensfähigkeit durch den Aufenthalt in der Luft nicht vernichtet wird, wie dies ja auch bei den encystirten Infusorien, den ausgetrockneten Räderthierchen und Nematoden, den Sporen und Conidien der Pilze der Fall ist.

Dagegen ist das berühmte Experiment von Pasteur mit der in Aether aufgelösten Schiessbaumwolle, in welcher die Luft ihre Keime abgelagert hat, offenbar werthlos, da in einer Collodiumlösung höchstens grössere Pilzsporen (Sporidesmium, Phragmidium, vielleicht auch die Sporen von Mucor, Penicillium und anderen Hyphomyceten, Uredineen und Sphäriaceen), unmöglich aber die Bacterienkeime erkannt werden können, welche doch bei der Fäulniss allein in Betracht kommen. (Botanische Zeitung 1871. S. 861., nach einem Berichte von H. Ludwig: Arch. Pharm. 199. 166.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber eine neue Gruppe colloidaler Substanzen, die Quecksilber und Ketone der fetten Reihe enthalten, von J. Emerson Reynolds. Giebt man eine Auflösung von Quecksilberchlorid nach und nach zu einem Gemisch von *Aceton* mit einer verdünnten wässrigen Lösung von Kalihydrat, so wird das zuerst niederfallende Quecksilberoxyd wieder aufgelöst, und es entsteht eine klare farblose Lösung. Man setzt so lange Quecksilberlösung zu, bis ein weisser Niederschlag erscheint. Man filtrirt und erhält dabei eine opalisirende Flüssigkeit, die beim Kochen oder auf Zusatz von Säure so vollständig gelatinirt, dass man das Gefäss umdrehen kann. Beim Trocknen der Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure erhält man eine harzige Masse vermischt mit Krystallen von Chlorkalium und etwas kohlensaurem Kali, von denen sie sich mit Hülfe des Dialysator's sehr vollkommen trennen lässt. Specielle Vorschrift zur Darstellung dieser colloidalen Flüssigkeit ist im Folgenden gegeben: Man löst 40 Grm. reines Quecksilberchlorid in ungefähr 500 C.-C. reinem Wasser und lässt die Lösung abkühlen, wenngleich hierbei auch etwas Chlorid herauskrystallysiren sollte. 29 Grm. Kalihydrat werden dann in 200 C.-C. Wasser gelöst, und endlich bringt man 15—20 C.-C. Aceton in einen geräumigen Ballon und verdünnt sie mit 250 C.-C. Wasser. Es werden nun 150 C.-C. der Kalilösung zur Acetonlösung hinzugefügt und dann 250 C.-C. der Quecksilberlösung nach und nach hinzugesetzt. Das zuerst niederfallende Quecksilberoxyd löst sich anfangs langsam, wenn die Lösung nicht erwärmt wird, nach einiger Zeit erfolgt dies schneller, wenn man das Gefäss lebhaft umschüttelt. Ist die erste Hälfte der Quecksilberlösung zugesetzt, bringt man die übrigen 150 C.-C. der Kalilösung und schliesslich auch noch den Rest der Quecksilberlösung vorsichtig hinzu. Man filtrirt, wenn nöthig, bringt das Filtrat in einen grossen Pergamentpapier-Dialysator und lässt gegen eine grosse Menge Wasser, die man zweimal jeden Tag erneuert, diffundiren, bis das letzte Wasser nicht mehr durch salpetersaures Silber getrübt wird. Die in dem Dialysator zurückbleibende Flüssigkeit kann entweder erst im Vacuum über Schwefelsäure, dann im Wasserbad getrocknet werden, oder man kann sie erst mit verdünnter Essigsäure fällen, den Niederschlag mit Hülfe der Bunsenschen Pumpe filtriren und auswaschen und dann trocknen, in beiden Fällen erhält man einen harzartigen Rückstand, der 100° ohne Zersetzung verträgt und dieselbe Zusammensetzung zeigt. Die Analysen ergaben die Formel $[(ƟH_3)_2ƟƟ]_2Hg_3Ɵ_3$.

Die Lösung dieses Körpers, wie sie nach dem eben beschriebenen Verfahren in dem Dialysator zurückbleibt, reagirt neutral. Enthält sie nur 5 p. C. des wasserfreien Körpers und ist sie ganz rein, so bleibt sie 12—14 Tage vollkommen klar, sie wird dann weniger flüssig und gesteht endlich zu einer festen Gallerte. Derselbe Erfolg wird sofort erzielt auf Zusatz sehr geringer Mengen von Säuren, Alkalihydraten oder neutralen Salzen, ebenso erzeugt Berührung mit unlöslichen Pulvern, wie kohlensauren Kalk, Gerinnung. Concentrirtere Lösungen, z. B. 8procentige, gelatiniren von selbst in wenigen Stunden. Schwefelwasserstoff und längere Behandlung mit Salzsäure zersetzen die Verbindung, wobei Aceton frei wird, weniger energisch wirken verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure. Kupfer und Zink fällen bei gewöhnlicher Temperatur kein Quecksilber. Auch andere Ketone geben entsprechende Verbindungen, nur schwieriger, weil sie nicht in Wasser löslich sind. Bestimmte Resultate erhielt der Vf. noch mit *Propion* und *Butyron*, dagegen nicht mit *Valeron*, wie er vermuthet, weil dessen Verbindung mit Quecksilberoxyd leichter zersetzbar ist, wie die der anderen Ketone. Vf. weist noch darauf hin, dass man diese Reaction benutzen kann, um Aceton aufzufinden. (Chem. News **23.** Nr. 598.)

Ueber die Bestimmung von Antimon bei Gegenwart von Zinn, Arsen und anderen Metallen, von Hugo Tamm. Die Trennung des Antimons von anderen Metallen, wie sie der Vf. vorschlägt, gründet sich auf die Fällbarkeit des Antimonoxydes durch *Gallussäure*. Bedingung hierbei ist, dass die Lösung des Antimontrichlorids neutral oder schwach salzsauer ist, und dass sie concentrirt ist. Letztere Bedingung ist durch die erstere bereits angezeigt, denn je schwächer eine Antimonlösung ist, um so mehr braucht sie Salzsäure, um klar zu bleiben. Nachdem eine Lösung von den angegebenen Eigenschaften hergestellt ist, fügt man einen geringen Ueberschuss von Gallussäure hinzu, wodurch gallussaures Antimonoxyd gefällt wird. Man lässt den Niederschlag absetzen und prüft einen herausgenommenen Tropfen der überstehenden Flüssigkeit auf überschüssige Säure. Diese Vorsichtsmaassregel ist indess nur nöthig wegen der übrigen vorhandenen Metalle, deren Bestimmung durch überschüssige Gallussäure erschwert wird, die Genauigkeit der Antimonfällung wird dadurch nicht beeinflusst. Die Lösung der Gallussäure muss frisch bereitet sein, da sie nach einigen Tagen geringe Veränderungen erleidet, die sie zur vollständigen Antimonfällung unbrauchbar macht.

Gallussaures Antimonoxyd ist ein weisser sich rasch absetzender Niederschlag. Man muss ihn durch drei bis viermalige Decantation durch ein Filter auswaschen, und ihn erst ganz zuletzt auf das Filter bringen, wo man ihn noch ein bis zweimal sicher auswaschen kann. Verfährt man anders, so geht der Niederschlag mit durch das Filter. Das Trocknen des Niederschlages erfolgt im Wasserbade bei 100° C., er zeigt dann die Formel $SbO_3(C_7HO_3)_2 3HO$ mit genau 40,85 p. c. metallischem Antimon. Der Niederschlag ist sehr hygroskopisch und zwar zieht er an freier Luft genau zwei Aequivalente Wasser an und verwandelt sich also in $SbO_3(C_7HO_3)_2 5HO$ mit 38,77 p. c. metallischem

Antimon. Diese letztere Verbindung erhält man auch, wenn man den ursprünglichen Niederschlag nicht bei 100 sondern bei 80° C. trocknet. Man könnte das Antimon also auch in dieser Form wiegen. Im Ganzen scheint der Vf. indess vorzuziehen, das beschriebene Verfahren nur zur Trennung des Antimons von anderen Metallen zu benutzen, und es in der gewöhnlichen Form zu wiegen. Man braucht hierzu den Niederschlag von gallussaurem Antimonoxyd, nachdem er abfiltrirt und ausgewaschen ist, nur in verdünnter Salzsäure zu lösen, das Filter mit verdünnter Salzsäure gut nachzuwaschen und die Lösung wie üblich mit Schwefelwasserstoff zu fällen.

Wie schon gesagt, muss man das Antimon behufs seiner Trennung mittels Gallussäure als Trichlorid in Lösung haben. Um sich zu überzeugen, ob dies wirklich der Fall ist oder ob gleichzeitig Antimonsuperchlorid zugegen ist, benutzt man die bekannte Probe mit Jodkalium. Entwickelt sich hierbei freies Jod, so fügt man zu der schwach salzsauren Antimonlösung neuerdings Jodkalium, bis die Jodentwickelung vollständig aufgehört hat. Zur Auflösung des Antimons behufs Ausführung der Analyse, wendet man Salzsäure und chlorsaures Kali an. Die erhaltene Lösung lässt sich leicht bei niederer Temperatur von Chlor befreien, ohne dass man einen Verlust von Antimonsuperchlorid durch Verflüchtigung zu fürchten hätte. Namentlich wirkt die Gegenwart des Chlorkaliums, welches mit dem Superchlorid eine Verbindung eingeht, der Verflüchtigung entgegen, so dass man eine solche Lösung bei viel höherer Temperatur behandeln kann, ohne Verlust befürchten zu müssen, wie die reine Lösung des Superchlorids. Löst man dagegen Antimon in Königswasser, so hat man stets einen kleinen Verlust durch Verflüchtigung, weil es sehr schwer ist, die Lösung von den Zersetzungsproducten des Königswassers zu befreien. Natürliche oder künstliche Antimonoxyde kann man einfach durch Salzsäure und Jodkalium lösen. Man vermischt das fein gepulverte Oxyd mit Salzsäure, erhitzt und trägt Jodkalium ein, bis sich kein Jod mehr entwickelt: $SbO_4 + 4\,HCl + KJ = SbCl_3 + 4\,HO + KCl + J$.

Auf die speciellen Vorschriften, welche der Vf. zur Trennung des Antimons von anderen Metallen, von Arsen und Zinn, nach dieser Methode giebt, kann hier nur verwiesen werden. (Chem. News 24. Nr. 623 und 624, Novemb. 1871.)

Technische Notizen.

Stassfurter chemische Fabrik, vormals Vorster und Grüneberg ist der Name einer neuen Actien-Gesellschaft, welche mit einem Capitale von 530000 Thlrn., zerlegt in 5300 Actien à 100 Thlr. Nominalwerth, gegründet werden soll, von welchem 400000 Thlr. in 4000 Actien à 100 Thlr. dem Publicum zur Subscription überlassen werden. Aus dem Prospecte ist Folgendes mitgetheilt: Die Wichtigkeit der grossen Stassfurter Kalisalzlager für den Weltmarkt ist allgemein anerkannt. Stassfurt liefert demselben Chlorkalium zur Salpeter- und Pottasche-Fabrication und Düngesalze für die Landwirthschaft Die Stassfurter Pottasche macht wegen ihrer grossen Reinheit und der Zuverlässigkeit ihres Gehaltes dem russischen, illyrischen und amerikanischen Producte bereits auf dem Weltmarkte Concurrenz. Welche Achtung gebietende Stellung die verhältnissmässig junge Industrie Stassfurts (für deren Entwickelung eine Grenze bis jetzt noch nicht abzusehen ist) sich bereits in der chemischen Technik erworben hat, zeigen die statistischen Zahlen über die Zunahme des Verkehres; denn trotz der ungünstigen Verhältnisse des Jahres 1870 hatte der Absatz von Kalisalzen sich gegen das Vorjahr um mehr als ¾ Million Ctr. gesteigert oder eine Zunahme von 61 p c. in der Ausfuhr gegen 1869 gewonnen. Ein viel grösseres Verhältniss wird das Jahr 1871 aufzuweisen haben. Wenn somit durch diese Zahlen einerseits das bedeutende Wachsthum der Nachfrage nach Kalisalzen bewiesen wird, so erfüllen andererseits gerade die Fabriken von Vorster und Grüneberg in Stassfurt, welche von der neu gegründeten Actien-Gesellschaft erworben sind, alle Ansprüche an die Rentabilität eines Actien-Unternehmens, weil die Hauptgrundlagen dazu, nämlich günstige Lage, fortdauernde grosse Rentabilität und die Möglichkeit einer gesteigerten Production, durch in Aussicht genommene Erweiterungen vorhanden sind. Die beiden Fabriken von V. und G. gehören zu den bedeutendsten Werken Stassfurts. Es sind zugleich die einzigen Fabriken daselbst, welche das allgemeine Stassfurter Product „Chlorkalium“ weiter verarbeiten und noch ausserdem von der Chlorkalium-Industrie unabhängige Fabricate erzeugen. Die vorhandenen Einrichtungen dieser beiden Fabriken lassen schon jetzt eine Production zu von:

95000 Ctr.	Chlorkalium	im Werthe von	285000 Thlrn.
40000 „	schwefelsaures Kali	„ „ „	180000 „
20000 „	Pottasche	„ „ „	200000 „
6000 „	Soda	„ „ „	30000 „
200000 „	Düngesalz, Kieserit, Chlormagnesium etc.	„ „ „	100000 „
40000 „	Salzsäure	„ „ „	13000 „
25000 „	Superphosphate	„ „ „	50000 „
		Summa	858000 Thlr.

Nachdem jedoch nunmehr beide Fabriken in den Besitz der neu gegründeten Gesellschaft übergegangen sind, wird beabsichtigt, die Productionsziffern durch Neuanlagen, zu denen das Gesammt-Areal von ca. 28 Morgen reichliches Terrain bietet, namentlich durch die Errichtung einer Schwefelsäure-Fabrik noch bedeutend zu erhöhen. Von dem Actiencapital der Gesellschaft, welches, wie erwähnt, auf 530000 Thlr. normirt ist, sind 130000 Thlr. zu Neuanlagen und Erweiterungen und zum Betriebsfond bestimmt. (Berggeist 1871. 90; Polyt. C.-Bl. **25.** 1569.)

Ueber die Gewinnung des Farbstoffes und der Oxalsäure, welche in dem Waschwasser von der Garancinfabrication enthalten sind, von Pernod. In der Umgegend von Avignon bereitet man das Garancin, indem man Krapppulver bei Siedehitze mit Schwefelsäure behandelt, die mit Wasser verdünnt ist, und die Masse nachher wiederholt mit Wasser wäscht, um sie sowohl von den löslichen Bestandtheilen des Krapps als auch von der angewendeten Säure zu befreien. Die Waschwässer, welche eine grosse Quantität Schwefelsäure und schwefels. Kalk, ein Pectinderivat in sehr reichlicher Menge, Oxalsäure und Farbstoff enthalten, lässt man in den Fluss ablaufen. Da der schädliche Einfluss jener Substanzen auf das Wasser der Flüsse sich in den letzten Jahren in Folge der Ausdehnung der Garancinfabrication erheblich gesteigert hat, stellte Vf. Versuche darüber an, wie diesem Uebelstande abzuhelfen sei und überzeugte sich dabei, dass man, indem man die Waschwässer mit Kalk neutralisirt und dann sich absetzen lässt, bevor man sie in die Flüsse fliessen lässt, dieselben reinigen kann, und so die Nachtheile, welche ihre Gegenwart in dem Wasser der Flüsse sonst für den öffentlichen Gesundheitszustand und die Industrie veranlassen könnte, zu vermeiden im Stande ist. Der Vf. hat sein Reinigungsverfahren in seiner Fabrik zu Pontet bei Avignon bereits in Betrieb gesetzt. Zu diesem Zwecke liess er im Boden neben einander zwei mit Ziegeln ausgemauerte Bassins von 9 Mtr. Länge, 4 Mtr. Breite und 1,1 Mtr. Tiefe anlegen. Diese Bassins, welche in der Höhe von 0,3 Mtr. über dem Boden mit Hähnen versehen sind, dienen zur Aufnahme der Waschwässer aus der Fabrik. Die Waschwässer werden abwechselnd in das eine und in das andere Bassin geleitet und in demselben mit einer zu ihrer vollständigen Sättigung hinreichenden Menge von Kalkhydrat neutralisirt. Die Sättigung erkennt man leicht an der hellrothen Farbe, welche sie annehmen und an der Bildung eines sehr reichlichen, hell violetten Niederschlages. Jedes der beiden Bassins ist, da sein Gesammt-Fassungsraum 39600 Liter beträgt, mehr als ausreichend, um die Waschwässer, welche die Fabrik in 8 Stunden liefert (30000 Liter, während der Nacht etwas weniger) aufzunehmen. Wenn ein Bassin die zur Neutralisation erforderliche Menge von Kalk bekommen hat, überlässt man die darin enthaltene Masse der Ruhe und leitet die Waschwässer in das andere Bassin. Nach zweistündiger Ruhe hat der in dem ersten Bassin durch den Kalk gebildete Niederschlag sich vollständig abgesetzt und das über demselben stehende Wasser, obschon schwach röthlichgelb gefärbt, liefert durch seine Vermischung mit dem Wasser des Flusses nicht mehr die flockige Substanz, welche die Waschwässer vor ihrer Neutralisation geben. Man kann dieses Wasser daher ohne Nachtheile in den Fluss ablassen, was durch Oeffnen des Hahnes geschieht. Wenn das zweite Bassin gefüllt und mit der zur Sättigung erforderlichen Menge von Kalk versehen ist, überlässt man die Masse darin der Ruhe. Man beginnt dann wieder eine Operation in dem ersten Bassin und fährt in dieser Weise fort, bis der kalkige Absatz in den Bassins bis an die Decantirhähne gestiegen ist. Dieser Absatz wird darauf mittels einer Pumpe aus den Bassins herausgezogen und in einem anderen Reservoir mit einer grossen Menge Wasser, welches mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert ist, behandelt. Man kann die sauren Wässer vom Waschen des Garancins mit Vortheil für diesen Zweck benutzen; jedenfalls muss man so viel Säure anwenden, dass die Flüssigkeit nach dem Vermischen mit dem Absatze entschieden sauer reagirt. Nach 12 stündiger Ruhe hat die Masse sich vollständig abgesetzt; man decantirt dann die Flüssigkeit und sammelt den Bodensatz auf einem wollenen Filter. Diesen Bodensatz, welcher hauptsächlich aus schwefelsaurem und oxalsaurem Kalk und einer gewissen Menge Farbstoff besteht, behandelt man sodann bei Siedehitze mit so viel Schwefelsäure, dass der oxalsaure Kalk, welchen er enthält, vollständig zersetzt wird. Wenn die Masse wieder erkaltet ist, verdünnt man sie mit etwas Wasser, bringt sie auf ein wollenes Filter und lässt abtropfen. Die durch das Filter gegangene Flüssigkeit, welche die Oxalsäure enthält, wird in einer bleiernen Pfanne abgedampft. Beim Erkalten scheidet sich dann eine grosse Menge krystallisirter Oxalsäure daraus ab, welche man von der Mutterlauge trennt und durch Umkrystallisiren von der anhängenden Schwefelsäure befreit. Die auf dem Filter zurückgebliebene teigartige Masse besteht aus schwefelsaurem Kalk und einer gewissen Menge Farbstoff. Man wäscht sie wiederholt mit angesäuertem Wasser und löst so den grössten Theil des schwefelsauren Kalkes auf. Es bleibt dann zuletzt eine braune Masse auf dem Filter zurück, welche den Farbstoff enthält; diese Masse wird getrocknet und zu Pulver zerrieben. Sie liefert beim Färben Nuancen von grosser Reinheit, ähnlich denen, welche das Alizarin giebt. Iwan Steinbach bemerkt in dem von ihm über das vorstehend beschriebene Verfahren an die Industrielle Gesellschaft zu Mühlhausen erstatteten Berichte, dass die von Pernod aus Krapp dargestellte Oxalsäure für technische Zwecke genügend rein sei und bereits seit längerer Zeit sowohl in Pernod's Fabrik als auch in anderen Fabriken benutzt werde. Die nach Pernod's Verfahren aus den Waschwässern von der Garancinfabrication abgeschiedene farbstoffhaltige Substanz sei etwas ergiebiger als der Krapp und liefere beim Färben schöne Nuancen. Roth und Braun färbe man

mittels derselben am besten ohne Kreide; Violet werde dagegen am schönsten, wenn man 5 p. c. Kreide zusetze. Die Farben seien beim Austritte aus dem Färbebade reiner als die mit Krapp erzeugten, und beim Seifen und Säuren wenigstens eben so ächt als diese. (Polyt. C.-Bl. **25.** 1429.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 13. **Chemisches Central-Blatt.** 27. März 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrganges ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

A. Geuther, Ueber die *Zersetzung des Phosphorchlorürs* durch Wasser. Vf. hat die von Kraut über denselben Gegenstand (C.-Bl. 1871. 433) gemachten Versuche wiederholt u. ist dabei zu widersprechenden Resultaten gelangt Er wendete dabei zweierlei Phosphorchlorür an, erstens solches, welches ursprünglich etwas Phosphorchlorid enthielt u. welches durch fünfmalige vorsichtige Rectification, wobei immer ein beträchtlicher Rückstand gelassen und nur das zwischen 75 und 76° Destillirende gesammelt wurde, gereinigt worden war, und zweitens solches, in welchem vorher überschüssiger Phosphor gelöst wurde und das darauf einmal auf dem Wasserbade rectificirt worden war, in der Art, dass das heisse Wasser nur mit dem Boden der Kochflasche in Berührung kam. Dabei war ein Rückstand von Phosphor und Phosphorchlorür geblieben und auch nur das zwischen 75 und 76° Uebergegangene gesammelt worden. Beide Arten von Phosphorchlorür verhielten sich bei den mit ihnen vorgenommenen folgenden Versuchen ganz gleich. Als von diesem Phosphorchlorür zu Wasser von gewöhnlicher Zimmertemperatur, welches in einem weiten Proberöhrchen sich befand, gegossen und unter Umschütteln zersetzt wurde, fand eine Ausscheidung von Phosphor nicht Statt. Als darauf das Wasser im Proberöhrchen bis auf 60° erwärmt worden war und gleich verfahren wurde, konnte ebenso wenig eine Abscheidung von Phosphor bemerkt werden; dasselbe war der Fall, als Wasser von 80° und nahe zum Kochen erhitztes Wasser verwandt wurde. Die Versuche wurden mit demselben Resultate wiederholt. Dabei wurde einmal bei Anwendung von Wasser, welches im Proberöhrchen kurz vorher gekocht hatte, eine Feuererscheinung beobachtet, dieselbe ging aber nicht vom Wasser im Röhrchen, sondern von der Oeffnung des Proberöhrchens aus, von da, wo die Dämpfe mit der Luft in Berührung kamen und noch ein Stück in das Röhrchen hinein. Die Feuererscheinung selbst hatte den Charakter eines starken Phosphorescirens, d. h. das Ansehen einer verdünnten, fahlen, wenig glänzenden gewöhnlichen Phosphorflamme. Auch dabei wurde kein Phosphor abgeschieden. Vf. schloss daraus, dass die beobachtete Feuererscheinung an die Gegenwart von Luft, resp. Sauerstoff bei der Zersetzung gebunden sei, was auch durch die Versuche bestätigt wurde. Die Sache geht offenbar so zu: Das Phosphorchlorür wird im Röhrchen zum Theil dampfförmig, dieser Dampf zersetzt sich mit Wasserdampf in Chlorwasserstoff und phosphorige Säure, und diese letztere im fein vertheilten und wahrscheinlich beträchtlich heissen Zustande verbrennt durch den Sauerstoff der im Röhrchen gegenwärtigen Luft zu Phosphorsäure. In manchen Fällen, aber durchaus nicht immer, bemerkt man nach Vollendung der Reaction eine sehr geringe Menge fein zertheilten rothen Phosphors. Derselbe verdankt seine Entstehung jedenfalls einer bei der Verbrennung des grössten Theiles der phosphorigen Säure durch den Sauerstoff entstehenden höheren Temperatur, welche, bei nicht überschüssigem Sauerstoff, eine geringe Menge der phosphorigen Säure nach bekannter Art in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff, resp.

in die Zersetzungsproducte des letzteren in der Hitze, Wasserstoff und Phosphor, zerfallen macht. Der Inhalt des Röhrchens enthält eine ziemliche Menge gewöhnlicher Phosphorsäure und stets beträchtlich mehr als das angewandte Phosphorchlorür liefern kann, wenn es mit kaltem Wasser zersetzt worden ist. Jedes an der Luft destillirte Phosphorchlorür nämlich kann in Folge eines geringen Gehaltes an Phosphoroxychlorid diese erzeugen. Die Versuche des Vf's. zeigen also, dass reines Phosphorchlorür durch warmes oder siedendes Wasser ohne Phosphorabscheidung in phosphorige Säure und Chlorwasserstoff zersetzt wird. KRAUT bemerkt weiter, dass eine Abscheidung von Phosphor in rothgelben Tropfen ferner erfolgt, wenn man Phosphorchlorür mit wenig Wasser, oder was offenbar gleich bedeutend ist, mit etwas phosphoriger Säure destillirt. Dabei bleibt ein Rückstand, welcher, nach dem Austreiben alles Phosphorchlorürs durch trockne Kohlensäure in Wasser gelöst, das Verhalten der Orthophosphorsäure zeigt. Seine wässerige oder essigsaure Lösung fällt Eiweisslösung nicht. Vf. hat diesen Versuch wiederholt und bestätigt die Abscheidung von fein zertheiltem rothgelben, amorphen Phosphor. Der nach dem Verjagen alles Phosphorchlorürs durch trockne Kohlensäure im Wasserbade verbleibende Rückstand besteht, wenn man die Destillation auch im Wasserbade vorgenommen hat, hauptsächlich aus phosphoriger Säure und nur verhältnissmässig wenig davon ist gewöhnliche Phosphorsäure. Wird dagegen Phosphorchlorür auf phosphorige Säure längere Zeit in der Hitze einwirken gelassen, in der Art, dass man das Kölbchen mit einem umgekehrten Kühler verbindet, so findet nach und nach eine grössere Abscheidung von pulverigem rothen Phosphor Statt und zwar vorzüglich dann, wenn man das Wasserbad mit einem Sandbade vertauscht, also den Boden des Gefässes, auf dem die phosphorige Säure unmittelbar auflagert und dadurch auch diese heisser werden lassen kann als es im Wasserbade möglich ist. Nach 3stündiger Einwirkung von 12 Grm. Phosphorchlorür auf die mittels 3 Grm. Chlorür und 1,2 Grm. Wasser erzeugte phosphorige Säure, während welcher das Phosphorchlorür beständig kochte, entwich viel Chlorwasserstoff und wurden 0,14 Grm. rother Phosphor abgeschieden. Das übrig gebliebene Phosphorchlorür wurde nach dem Abgiessen für sich rectificirt; es erwies sich seiner ganzen Menge nach als rein und frei von Phosphoroxychlorid, welches möglicher Weise nach $4PCl_3 + P(\Theta H)_3 = 3P\Theta Cl_3 + 3ClH + 2P$ hätte entstanden sein können. Der in Wasser lösliche Theil des Rückstandes bestand jetzt fast ganz aus gewöhnlicher Phosphorsäure. Die von KRAUT für diese Zersetzung aufgestellte Gleichung: $4P(\Theta H)_3 + PCl_3 = 3P\Theta_4H_3 + 3ClH + 2P$, welche jedenfalls richtig ist, lässt sich in die beiden bekannten Gleichungen zerlegen: $4P(\Theta H)_3 = 3P\Theta_4H_3 + PH_3$ und $PH_3 + PCl_3 = 3ClH + 2P$. Die phosphorige Säure, welche nach einem Versuche, zu welchem krystallinische Substanz verwandt wurde, für sich erst gegen 250° anfängt unter Phosphorwasserstoffentwickelung zersetzt zu werden, erleidet also in der That langsame Zersetzung durch Phosphorchlorür schon beim Siedepunkte desselben. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 4. 440.)

A. Michaelis, Ueber die Einwirkung von *Phosphorchlorür auf Anhydride u. Chloride.* Fortsetzung zu C.-Bl. 1871. 354 und 355. Das Phosphorchlorür bildet mit *Schwefligsäureanhydrid* Phosphoroxychlorid und Phosphorsulphochlorid: $S\Theta_2 + 3PCl_3 = PCl_3S + 2PCl_3\Theta$. Mit *Sulphurylhydroxychlorid* erfolgt schon in der Kälte Einwirkung unter Entwickelung von schwefliger Säure und Salzsäure: $2PCl_3 + 8S\Theta_2(\Theta H)Cl = P_2\Theta_5 + 3S_2\Theta_5Cl_2 + 2S\Theta_2 + 8HCl$. Mit *Pyrosulphurylchlorid* geht die Reaction nach $S_2\Theta_5Cl_2 + 2PCl_3 = 2S\Theta_2 + PCl_3\Theta + PCl_5$ von Statten. Da nun $S_2\Theta_5Cl_2$ aus PCl_5 und $S\Theta_2(\Theta H)Cl$, dieses aber wieder aus $S\Theta_4H_2$ und PCl_5 gebildet werden kann, so lässt sich auch die Schwefelsäure durch Phosphorchlorür völlig in schweflige Säure verwandeln unter Bildung von PCl_5 und $P_2\Theta_5$ resp. $PCl_3\Theta$. Mit *Chromacichlorid* findet heftige Reaction Statt. Dasselbe wurde mittels eines Scheidetrichters langsam zu stark abgekühltem Phosphorchlorür fliessen gelassen, welches sich in einer mit dem umgekehrten Liebig'schen Kühler verbundenen Retorte befand. Jeder Tropfen verursacht heftiges Zischen und Feuererscheinung, die jedoch nur zuerst sichtbar ist, indem sich die Retorte bald mit einem undurchsichtigen blaugrünen Anfluge beschlägt. Die letzten Tropfen verursachen zuweilen Detonation. Der halbfeste blaugrüne Rückstand gab bei der Destillation im Kohlensäurestrome ausser überschüssigem Phosphorchlorür viel Phosphoroxychlorid und etwas Phosphorsuperchlorid. Die in der Retorte zurückbleibende feste Masse erhitzte sich mit Wasser sehr stark und gab eine grüne Lösung, die viel Metaphosphorsäure enthielt, während violettes Chromchlorid zurückblieb. Chromchlorür hatte sich nicht gebildet. Die Einwirkung verlief demnach nach $4Cr\Theta_2Cl_2 + 6PCl_3 = 4CrCl_3 + PCl_5 + 3P\Theta Cl_3 + P_2\Theta_5$ oder $12Cr\Theta_2Cl_2 + 18PCl_3 = 12CrCl_3 + 14P\Theta Cl_3 + 2P_2\Theta_5$. Die Heftigkeit der Einwirkung zeigt, dass der Sauerstoff im Chromacichlorid nur sehr lose gebunden sein muss. Mit *Kaliumdichromat* findet in der Kälte keine Einwirkung Statt. Durch Erhitzen auf 166° im zugeschmolzenen Rohre erhielt man Phosphoroxychlorid und einen Rückstand, der sich beim Behandeln mit verdünnter Essigsäure mit rothbrauner Farbe löste, während braunes Chromoxyd zurückblieb. Aus der Lösung krystallisirte zuerst viel unverändertes Kaliumdichromat, dann bildeten sich kleinere Krystalle eines anderen Salzes, die beim Erhitzen deutlich Chlor entwickelten. Diese bestanden offenbar aus chlorchromsaurem Kali. Ausserdem war in der wässerigen Lösung Phosphorsäure enthalten.

Wahrscheinlich hatte also folgende Einwirkung stattgefunden: $30 Cr_2\Theta_7K + 42 PCl_3 = 18 Cr\Theta_2KCl + 15 P\Theta_3K + 42 Cr\Theta_2 + 27 KCl + 27 P\Theta Cl_3$. Gegen *Antimonigsäureanhydrid* verhält sich das Phosphorchlorür ähnlich wie gegen Arsenigsäureanhydrid. Es wird zuerst Antimon abgeschieden, aber dieses macht Phosphor frei, was das Arsen nicht thut. Mit *Antimonsäureanhydrid* findet bei 160° Einwirkung Statt, wobei Sauerstoff gegen Chlor ausgetauscht wird: $Sb_2\Theta_5 + 2 PCl_3 = 2 SbCl_3 + P_2\Theta_5$. *Wismuthoxyd* giebt nach dreitägigem Erhitzen auf 160° ein dunkelgelbbraunes Product, aus dessen Untersuchung sich ergab, dass die Reaction wahrscheinlich nach $7 Bi_2\Theta_3 + 7 PCl_3 = 2 P_3\Theta_9Bi_3 + 8 BiCl_3 + PCl_3\Theta + 2 Bi\Theta Cl$ stattgefunden hat. *Bleioxyd* wird bei 160° im zugeschmolzenen Rohre nicht angegriffen; befeuchtet man aber dasselbe mit Phosphorchlorür und erhitzt direct über der Lampe, so erfolgt heftige Einwirkung unter Erglühen des Bleioxydes und Flammenerscheinung. Es wird hierbei viel metallisches Blei reducirt, zugleich unter Bildung von Bleichlorid und phosphorsaurem Blei: $6 Pb\Theta + 2 PCl_3 = P_2\Theta_8Pb + 3 PbCl_2 + Pb$. Da dieser Versuch sich leicht anstellen lässt, so ist er sehr geeignet, die reducirende Wirkung des Phosphorchlorürs zu zeigen. *Bleisuperoxyd* in erwärmtes Phosphorchlorür eingetragen, veranlasst Feuererscheinung, und noch stärker, wenn man umgekehrt Phosphorchlorür zu Bleisuperoxyd tropft. Trägt man letzteres in kaltes Phosphorchlorür, so erfolgt die Einwirkung nur unter Zischen ohne Feuererscheinung. Destillirt man dann die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen festen Producten ab, so erhält man ausser überschüssigem Phosphorchlorür Phosphoroxychlorid. Der Rückstand besteht aus Chlorblei und phosphors. Blei. Demnach geht die Einwirkung so von Statten: $4 Pb\Theta_2 + 4 PCl_3 = P_2\Theta_8Pb + 3 PbCl_2 + 2 PCl_3\Theta$. *Zinnoxyd*, mit überschüssigem Phosphorchlorür auf 160° erhitzt, wurde bald dunkelbraun. Nach zweitägigem Erhitzen hat folgende Reaction stattgefunden: $5 Sn\Theta_2 + 4 PCl_3 = 4 SnCl_2 + SnCl_4 + 2 P_2\Theta_5$. *Kupferoxyd* färbt sich mit Phosphorchlorür bei 160° bald schwarzblau. Die Reaction ist folgende: $17 Cu\Theta + 5 PCl_3 = 2 P_2\Theta_8Cu_3 + 10 CuCl + CuCl_2 + PCl_3\Theta$. Befeuchtet man Kupferoxyd mit Phosphorchlorür, so tritt bei starkem Erhitzen über der Lampe Erglühen und Flammenerscheinung ein. Gefälltes *Quecksilberoxyd* wird schon in der Kälte angegriffen, krystallisirtes erst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 160°. Es entstehen dabei ähnliche Producte wie bei der Einwirkung auf Kupferoxyd: Calomel, Sublimat, phosphorsaures Quecksilberoxyd und wenig Phosphoroxychlorid: $17 Hg\Theta + 5 PCl_3 = 2 P_2\Theta_8Hg_3 + 10 HgCl + HgCl_2 + PCl_3\Theta$. *Molybdänsäure* färbt sich schon in der Kälte mit Phosphorchlorür unter Erwärmen blau. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 160° nimmt dann der Röhreninhalt allmälig eine dunkelbraune Farbe an. Die Reaction verläuft vielleicht in zwei Phasen: $Mo\Theta_3 + PCl_3 = Mo\Theta_2 + PCl_3\Theta$ und $3 Mo\Theta_2 + 2 PCl_3\Theta = Mo\Theta_2Cl_2 + P_2\Theta_5$. *Wolframsäure* mit Phosphorchlorür selbst bis 200° erhitzt, färbt sich nur oberflächlich grün, ohne sonst weiter verändert zu werden. Auch auf *Mangansuperoxyd* und *Eisenoxyd* übt das Phosphorchlorür keine Einwirkung aus. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 4. 449.)

A. Geuther, Ueber die Zusammensetzung des *Antimonsäurehydrats*. Nach Berzelius kommt dem aus Antimon mittels Königswasser dargestellten, mit Wasser gewaschenen und mehrere Male nach einander wohl getrockneten Antimonsäurehydrat die Formel: $Sb\Theta_3H$ zu, ist also Monohydroxy-Antimonsäure. Nach Fremy ist das aus einer Kaliumantimoniatlösung mittels Salpetersäure gefällte Hydrat, wenn es bei gewöhnlicher Temperatur in einem Luftstrome getrocknet wird, nach der Formel $Sb\Theta_5H_5$ zusammengesetzt, also Perhydroxy-Antimonsäure. Zur Vervollständigung dieser Angaben hat Vf. einige Versuche anstellen lassen. Das verwandte Antimonsäurehydrat war aus der Lösung des Kaliumantimoniats durch Salpetersäure abgeschieden und mit kaltem Wasser so lange gewaschen worden, als dasselbe noch saure Reaction zeigte und darauf bei gewöhnlicher Zimmertemperatur während eines Sommerhalbjahres an der Luft trocknen gelassen. Die hart gewordenen Stücke wurden zerrieben und zur Analyse verwandt. Diese letztere ergab nun, dass das völlig lufttrockne Hydrat weder Perhydroxy- noch Monhydroxy-Säure, sondern *Trihydroxy-Antimonsäure*, $Sb\Theta_4H_3$, ist; dass aus dieser Säure beim Erhitzen bis auf 175° so viel Wasser weggeht, dass *Monhydroxy-Säure* übrig bleibt; dass beim Erhitzen auf 275° daraus gelbes *Antimonsäureanhydrid* wird, welches bei 300° aber schon unter Sauerstoffverlust weiss zu werden und in Antimonig-Antimonsäureanhydrid überzugehen anfängt. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 4. 438.)

4. Organische Chemie.

Ernst Schmidt, Ueber die Einwirkung von *flüssigem Phosgen auf Amide*. Vf. hat versucht, Dicyansäure dadurch darzustellen, dass er flüssiges Phosgen in zugeschmolzenen Röhren auf Harnstoff einwirken liess, um so die Gleichung $\Theta\Theta\{(NH_2)_2 + \Theta\Theta Cl_2 = \Theta\Theta\{(NH)_2\Theta\Theta + 2 HCl$ zu realisiren. Dicyansäure will bereits Poensgen erhalten haben, indem er den durch Einwirkung von Jodcyan auf Harnstoff erhaltenen Cyanharnstoff mit salpetriger Säure behandelte. Diese Resultate sind bereits von Hallwachs in Zweifel gezogen worden, der den sogen. Cyanharnstoff Poensgen's für Ammelid und die daraus erhaltene

Säure für Cyanursäure anzusehen geneigt war. Vf. hat diese Angaben von Hallwachs vollkommen bestätigt. Der nach den Angaben P's. dargestellte Körper ist in der That Ammelid, aus dem man durch salpetrige Säure Cyanursäure erhält. Das zu seinen Versuchen dienende Phosgen stellte der Vf. nach der Methode von Wilm u. Wischin dar. 10—15 Grm. reiner Harnstoff wurden fein gerieben mit einem reichlichen Ueberschusse flüssigen Phosgens eingeschmolzen und damit 3 Tage lang auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entwich viel Chlorwasserstoff. Das überschüssige Phosgen wurde abdestillirt, wonach eine lockere, weisse, in kaltem Wasser unlösliche Masse zurückblieb. Dieselbe wurde fein gerieben, mit kaltem Wasser ausgewaschen und hierauf mehrmals aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Die Analyse des reinen Productes ergab die Formel $\mathrm{C_3H_6N_4O_3}$. Vf. nennt diesen Körper *Carbonyldiharnstoff*. Derselbe entsteht nach der Gleichung $2(\mathrm{CH_4N_2O}) + \mathrm{COCl_2} = \mathrm{C_3H_6N_4O_3} + 2\mathrm{ClH}$. Andere Producte als die in dieser Gleichung genannten, namentlich Ammoniaksalze, konnte der Vf. in nennenswerther Menge nicht auffinden. Der Carbonyldiharnstoff bildet ein weisses, voluminöses, krystallinisches Pulver, das in kaltem Wasser und Alkohol nur wenig löslich, in Aether, Chloroform etc. unlöslich ist. Beim Erhitzen zerfällt der Körper in Ammoniak und Cyansäure oder Cyanursäure. Er löst sich unverändert in conc. Säuren und wird aus dieser Lösung durch Verdünnen wieder gefällt. Beim Erhitzen der Lösung in conc. Schwefelsäure oder Salpetersäure zerfällt er in Ammoniak, Kohlensäure und im letzteren Falle auch noch in Stickstoff. Rauchende Salzsäure hat auch beim Kochen keine Einwirkung. Ebenso indifferent wie gegen Säuren verhält sich der Carbonyldiharnstoff auch gegen Basen und die meisten Salze, versetzt man indess eine heisse Lösung des Körpers mit verdünnter salpetersaurer Quecksilberoxydlösung, so entsteht sofort ein reichlicher krystallinischer, weisser Niederschlag von *Carbonyldiharnstoff-Quecksilberoxyd*. Diese Verbindung ist in Wasser vollständig unlöslich, sie enthält keine Salpetersäure und ergab die Formel $\mathrm{C_3H_6N_4O_3} + \mathrm{HgO}$. Vf. betrachtet den Carbonyldiharnstoff als eine Aneinanderlagerung zweier Moleküle Carbamid, aus denen je ein Atom Wasserstoff ausgetreten und durch Carbonyl ersetzt ist. Es ist somit das Carbonyl, welches die Bindung der beiden Moleküle Harnstoff bewirkt, daher der gewählte Name Carbonyldiharnstoff. Mit der Bildung des genannten Körpers ist indess die Einwirkung des Phosgens auf Harnstoff noch nicht abgeschlossen. Erhitzt man nämlich Carbonyldiharnstoff mit überschüssigem Phosgen 12 Stunden lang auf 150—160°, so entweicht beim Oeffnen von Neuem ein starker Strom Chlorwasserstoff und die nach Entfernung des unzersetzten Phosgens zurückbleibende Masse löst sich bei Weitem leichter als es vorher der Fall war. Aus der heissen wässerigen Lösung scheiden sich beim Erkalten beträchtliche Mengen kleiner glänzender Krystalle aus, die mit ammoniakalischer Kupferlösung die für die Cyanursäure charakteristische Reaction gaben, jedoch schieden sich auch neben den kleinen amethystrothen Krystallen von cyanursaurem Kupferoxyd-Ammoniak noch einzelne kleine tiefblaue Krystalle von ganz abweichender Krystallform ab, was namentlich bei der zweiten und dritten Krystallisation in reichlicherem Maasse geschah. Jene Reaction lässt mit Wahrscheinlichkeit vermuthen, dass die namentlich aus der Mutterlauge entstandenen Krystalle ein Gemenge von Cyanursäure und Dicyansäure seien, welche aus dem Carbonyldiharnstoff nach der Gleichung $\mathrm{C_3H_6N_4O_3} + \mathrm{COCl_2} = 2\mathrm{ClH} + 2(\mathrm{C_2H_2N_2O_2})$ entstehen kann. Diese Vermuthung wurde noch durch die Analyse des aus den möglichst gereinigten blauen Krystallen dargestellten Silbersalzes bestätigt, die zwischen dem dicyansauren und cyanursauren Silberoxyd liegende Zahlen ergab. Die Bildung nur geringer Mengen von Dicyansäure neben grossen Quantitäten von Cyanursäure scheint in dem Umstande eine Erklärung zu finden, dass die Einwirkung des Phosgens auf Carbonyldiharnstoff erst bei 150—160° vor sich geht, vermuthlich eine Temperatur, bei welcher der grösste Theil der gebildeten Dicyansäure sich in Cyanursäure umwandelt. — *Einwirkung von Phosgen auf Biuret.* Reines Biuret wurde mit einem reichlichen Ueberschusse von flüssigem Phosgen 12 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 60° erwärmt. Producte der Reaction sind nur Chlorwasserstoff und eine in kaltem Wasser nur wenig lösliche weisse Substanz, die nach Entfernung des überschüssigen Phosgens zurückbleibt. Dieselbe wurde mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt und ergab die empirische Formel $\mathrm{C_5H_8N_6O_5}$. Dieser Körper, das *Carbonyldibiuret*, ist als eine Anlagerung zweier Moleküle Biuret zu betrachten, aus denen je ein Atom Wasserstoff ausgetreten und an deren Stelle Carbonyl eingetreten ist. Das Carbonyldibiuret bildet ein lockeres, weisses, krystallinisches Pulver, das in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich ist. In Alkalien und starken Mineralsäuren löst es sich in der Kälte leicht und ohne Zersetzung. In seinem Verhalten gegen Agentien tritt das Carbonyldibiuret ebenso indifferent auf als der Carbonyldiharnstoff, nur mit Quecksilberoxyd erhält man analog jenem ein *Carbonyldibiuret-Quecksilberoxyd*, wenn man eine heisse verdünnte Lösung mit einer ebensolchen von salpetersaurem Quecksilberoxyd vermischt. Der entstehende weisse voluminöse Niederschlag lässt sich leicht durch Decantation auswaschen und besitzt die Formel $\mathrm{C_5H_8N_6O_5} + \mathrm{HgO}$. — Lässt man auf fein gepulvertes Carbonyldibiuret zwei Tage lang flüssiges Phosgen bei 140—150° einwirken, so erhält man Salzsäure und Cyanursäure nach der Gleichung: $\mathrm{C_5H_8N_6O_5} + \mathrm{COCl_2} = 2(\mathrm{C_3H_3N_3O_3}) + 2\mathrm{ClH}$.

Diese Zerlegung des Carbonyldibiurets durch Phosgen in zwei Moleküle Cyanursäure, sowie die analoge des Carbonyldiharnstoffes in Dicyansäure geben dem Vf. zu Betrachtungen über die Constitution dieser beiden Säuren, sowie der Cyansäure, Veranlassung, auf die wir indess, da sie ohne Mittheilung der gegebenen Structurformeln nicht wohl verständlich sind, nur verweisen können. — *Einwirkung von Phosgen auf Oxamid.* Vf. vermuthete hierbei einen ähnlichen Vorgang wie bei dem Carbamid und Biuret, nämlich, dass zunächst ein Carbonyldioxamid und in zweiter Linie durch nochmaligen Austritt von 2 Atomen Wasserstoff und Eintritt von Carbonyl Parabansäure sich bilden würde Es trat indess eine Spaltung des Oxamides ein. Erst bei 170—175° wirkt flüssiges Phosgen auf Oxamid ein. Bei dem Oeffnen des stark abgekühlten Rohres entströmte unter äusserst starkem Drucke ein Gas, welches neben Chlorwasserstoff zum grössten Theil aus Kohlenoxyd bestand. Die zurückbleibende poröse bräunliche Masse wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen, das geringe Mengen von Ammoniaksalzen aufnahm, dann aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Es wurde ein weisses krystallinisches Pulver erhalten, das getrocknet und analysirt die Formel $C_3H_6N_4O_3$ ergab, also Carbonyldiharnstoff war. Nach diesen Resultaten verläuft also die Einwirkung von Phosgen auf Oxamid nach der Gleichung $2(C_2H_4N_2O_2) + COCl_2 = 2CO + 2ClH + C_3H_6N_4O_3$. — *Einwirkung von Phosgen auf Benzamid.* Erhitzt man fein gepulvertes Benzamid mit flüssigem Phosgen einige Stunden auf 160—170°. so entweichen beim Oeffnen der Röhre Chlorwasserstoff, Kohlensäure und Benzoylchlorür. Aus dem Rückstande in der Röhre lassen sich durch Vermischen mit Wasser Benzonitril und ein weisser pulverförmiger Körper ausscheiden, wogegen in Lösung ausser geringen Mengen Benzoësäure sich beträchtliche Mengen von Chlorammonium befinden. Der durch Wasser ausgeschiedene Körper wurde mit Wasser und kaltem Alkohol ausgewaschen, schliesslich aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Er ergab die Formel $C_{15}H_{12}N_2O_3$, ist also als eine Aneinanderlagerung zweier Moleküle Benzamid anzusehen, in denen je ein Atom Wasserstoff ausgetreten und diese durch Carbonyl ersetzt sind. Man kann daher den Körper als *Carbonyldibenzamid* bezeichnen. Bei derselben Reaction, durch welche die eben genannte Verbindung entsteht, bildet sich unter noch nicht genau festgestellten Umständen noch eine kleine Menge eines weissen, in Wasser und heissem Alkohol kaum löslichen Körpers, der die Eigenschaften, sowie den Stickstoffgehalt des Kyaphenins zeigte. Das Carbonyldibenzamid bildet feine seideglänzende Nadeln, die schmelzen und ohne Zersetzung sublimiren und sich gegen Basen sowohl wie Säuren sehr indifferent verhalten. Die neben dem Carbonyldibenzamid gebildeten Producte: Benzonitril, Benzoylchlorür etc. sind nicht minder Zersetzungsproducte jenes erstgenannten Körpers. Vielmehr wird schon bei gewöhnlicher Temperatur ein Theil des Benzamids in jene Producte umgewandelt, ohne dass dabei Carbonyldibenzamid entsteht. Die Bildung dieses Körpers geht erst bei höherer Temperatur vor sich, bei 125—130° hatte dieselbe noch nicht begonnen, es bedurfte dazu einer Temperatur von 150—160. — *Einwirkung von Phosgen auf Acetamid.* Erwärmt man letzteres mit flüssigem Phosgen eine Stunde lang auf 50°, so erhält man genau die entsprechenden Producte unter denselben Erscheinungen wie beim Benzamid. Das entstandene Hauptproduct $C_5H_8N_2O_3$ ist als *Carbonyldiacetamid* anzusehen. Auch hier sind die Nebenproducte: Acetylchlorür, Acetonitril, Kohlensäure und Chlorammonium nicht allein als weitere Zersetzungsproducte des Carbonyldiacetamids anzusehen, sie entstehen vielmehr auch gleichzeitig, denn bereits bei mehrtägiger kalter Einwirkung von Phosgen auf Acetamid bilden sich geringe Mengen derselben, ohne dass dabei Carbonyldiacetamid auftritt. Letzteres bildet luftbeständige rhombische Säulen, die von Wasser und Alkohol langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen gelöst werden, sich nach vorhergehendem Schmelzen unzersetzt sublimiren lassen und sich gegen Agentien sehr indifferent verhalten. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 5. 35.)

Peter Griess, Ueber *Uramidodinitrophenylsäure* und einige Abkömmlinge derselben. Vf. hat diese von ihm vor längerer Zeit (C.-Bl. 1869. 875) aus Pikraminsäure (Amidodinitrophenylsäure) und Harnstoff erhaltene Säure einer näheren Untersuchung unterzogen. Man erhält die Säure, indem man in zum gelinden Schmelzen erhitzten Harnstoff eine diesem ungefähr gleiche Menge Pikraminsäure unter fleissigem Umrühren einträgt. Es erfolgt unter Ammoniakentwickelung eine heftige Reaction, worauf Alles bald zu einer braunen, bröcklichen Masse erstarrt. Man löst letztere in verdünntem Ammoniak auf u. versetzt mit Salzsäure, wodurch die neue Säure in unreinem Zustande sich abscheidet. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle wird sie leicht rein erhalten. Ihre Zusammensetzung ist $C_7H_6N_4O_6 = C_6H_3\left(\begin{matrix}CO \\ H_3\end{matrix}\right\}N_2\}'(NO_2)_2O$, und ihre Bildungsgleichung:

$$\underbrace{C_6H_5N_3O_5}_{\text{Pikraminsäure}} + \underbrace{COH_4N_2}_{\text{Harnstoff}} = \underbrace{C_7H_6N_4O_6}_{\text{Neue Säure.}} + H_3N$$

Diese neue Säure, die der Vf. *Uramidodinitrophenylsäure* nennt, ist in Wasser schwer, in kochendem Alkohol leicht löslich. Sie schmilzt bei gelinder Temperatur, ohne sich zu ver-

ändern, in höherer Temperatur verpufft sie. Ihre Salze sind meist schwer löslich und gut krystallisirbar. Das Bariumsalz, bei 135° getrocknet, ist $(C_7H_5N_4\Theta_6)_2Ba$. Es krystallisirt beim allmäligen Erkalten der heissen wässerigen Lösung in blutrothen Nadeln. Das Silbersalz, $C_7H_5N_4\Theta_6,Ag$, ist ein rothgelber amorpher Niederschlag. Die Säure selbst ist hellgelb und krystallisirt etwas verschieden, je nachdem sie sich aus heissem Wasser oder heissem Alkohol abscheidet. Durch Reduction der Uramidodinitrophenylsäure mit überschüssigem Schwefelammonium in der Wärme erhält man die *Amidouramidonitrophenylsäure*, $C_7H_8N_4\Theta_4 = C_6H_2(NH_2)N_2\}C\Theta.H_3(N\Theta_2)\Theta$. Sobald die Reduction vollendet ist, versetzt man die blutrothe ammoniakalische Lösung nach und nach unter Vermeidung von Erwärmung so lange mit conc. Salzsäure, bis nichts mehr ausgefällt wird. Der entstandene Niederschlag, von der Mutterlauge befreit, wird mit heissem, jedoch nicht kochendem Wasser ausgezogen. Wird nun die von dem durch die Salzsäure gleichzeitig mit gefälltem Schwefel abfiltrirte Lösung so lange mit Ammoniak versetzt, bis der anfänglich entstandene Niederschlag wieder gelöst ist, darauf wieder filtrirt und das Filtrat mit Essigsäure vermischt, so scheidet sich nach einigem Stehen die neue Säure als aus rothbraunen Nadeln bestehender Niederschlag fast vollständig ab. Sie ist in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich, in Aether fast unlöslich. Ihre Bildung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_7H_6N_4\Theta_6 + 3H_2F = C_7H_8N_4\Theta_4 + 2H_2\Theta + 3F.$$

Die *Salzsäureverbindung* der eben beschriebenen Amidosäure, $C_7H_8N_4\Theta,HCl$, erhält man in schmutzigweissen schmalen Blättchen, wenn man die freie Säure in lauwarmer, sehr verdünnter Salzsäure löst und dann starke Salzsäure zusetzt. In säurefreiem Wasser ist sie schon in der Kälte leicht löslich. — Die *Bariumverbindung* ist im luftrocknen Zustande $(C_7H_7N_4\Theta_4)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2\Theta$. Sie wird beim Vermischen einer conc. heissen ammoniakalischen Lösung der Amidouramidonitrophenylsäure mit Chlorbarium in stahlblauen glänzenden Lrystallen erhalten, die nur in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind. — Kocht man die salzsaure Auflösung der Amidouramidonitrophenylsäure ungefähr $^1/_4$ Stunde lang, so erstarrt die Lösung dann, wenn sie nicht allzu verdünnt war, zu einem gelben Krystallbrei. Derselbe besteht aus einer neuen Säure, die der Vf. *Amidocarboxamidonitrophenylsäure*, $C_7H_5N_3\Theta_4 = C_6H_5(NH_2)((C\Theta)N)(N\Theta_2)\Theta$, nennt. Sie ist in heissem Wasser schwer, in Alkohol leichter, in Aether nur wenig löslich. Ihre Entstehung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_7H_8N_4\Theta_4 = C_7H_5N_3\Theta_4 + NH_3.$$

Ihre Verbindungen mit Säure sind sehr lose, so dass sie sich schon durch kaltes Wasser in ihre Bestandtheile zerlegen. — Die *Salzsäureverbindung*, $C_7H_5N_2\Theta_4,HCl + H_2\Theta$, entsteht, wenn man die freie Säure in kochender, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter, Salzsäure auflöst, worauf sie sich beim Erkalten in weissen glänzenden Blättchen abscheidet. Beim Erhitzen auf 110° verliert dieselbe ihr Krystallwasser und ihre Salzsäure und es hinterbleibt freie Amidocarboxamidonitrophenylsäure. — Das *Bariumsalz*, $(C_7H_5N_3\Theta_4)_2Ba$, scheidet sich in gelben Nadeln ab, wenn man die ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorbarium versetzt. Es enthält Krystallwasser, das sich nur mit der grössten Schwierigkeit ganz austreiben lässt. — Reducirt man die Amidocarboxamidonitrophenylsäure in bekannter Weise mit Zinn und Salzsäure, so erhält man die *Diamidocarboxamidophenylsäure*, $C_7H_7N_3\Theta_2 = C_7H_3(NH_2)_2([C\Theta]N)\Theta$, zunächst als schwer lösliches Zinndoppelsalz, aus welchem sich durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff das salzsaure Salz derselben darstellen lässt. Löst man dasselbe in kochendem Wasser und versetzt mit Ammoniak, so scheidet sich die Diamidocarboxamidophenylsäure beim Erkalten in graugefärbten Nadeln ab, die man durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle reinigt. In feuchtem Zustande oxydirt sie sich leicht an der Luft unter Bildung eines braunen Körpers. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr schwer löslich. Ihre Verbindungen mit Basen sind äusserst unbeständig und werden schon durch Kohlensäure zersetzt. — Die *Salzsäureverbindung* $C_7H_7N_3\Theta_2,HCl$ krystallisirt in weissen Blättchen, die sich ebenfalls an der Luft rasch braun färben. (Jour. pr. Chem. [N. F.] 5. 1)

A. Geuther, Ueber die Einwirkung von *Natriumalkoholat auf Benzoësäureäther*. Bei dieser Reaction bildet sich, wie aus früheren Versuchen bekannt, hauptsächlich Natriumbenzoat und gewöhnlicher Aether nach $C_7H_5(C_2H_5)\Theta_2 + C_2H_5Na\Theta = C_7H_5Na\Theta_2 + (C_2H_5)_2\Theta$. Dabei traten indess noch Nebenproducte auf, welche auf des Vf's. Veranlassung **Schiele** genauer untersucht hat. Es ergab sich, dass dieselben aus Ameisensäure und zwei ölförmigen Körpern bestehen, denen die Formeln $C_{26}H_{34}\Theta_3$ und $C_{27}H_{36}\Theta$ zukommen. Ueber ihre Entstehung lässt sich auf folgende Weise Rechenschaft geben: $3C_7H_5(C_2H_5)\Theta_2 = C_{26}H_{36}\Theta_3 + C + \Theta_3 - H_6$ und $4C_7H_5(C_2H_5)\Theta_2 = C_{27}H_{36}\Theta - C + \Theta_7 + H_4$ oder beide Gleichungen zusammengezogen: $7C_7H_5(C_2H_5)\Theta_2 = C_{26}H_{36}\Theta_3 + C_{27}H_{36}\Theta + \Theta_{10} - H_2$. Wäre die Formel für die bei 217° destillirende Substanz nicht $C_{26}H_{37}\Theta_3$, sondern $C_{26}H_{34}\Theta_3$, so würde die Gleichung sein: $7C_7H_5(C_2H_5)\Theta_2 = C_{26}H_{34}\Theta_3 + C_{27}H_{36}\Theta + 10\Theta$.

Man sieht hieraus, wie unter Austritt von 10 Mgtn. Sauerstoff aus 7 Mgtn. Benzoësäureäther die Bildung der beiden ölförmigen Producte vor sich gehen kann. Diese 10 Mgte.

Sauerstoff werden nun offenbar verwandt zur Bildung von Ameisensäure, welche wahrscheinlich aus dem Aethyl der Benzoësäure hervorgehen, nach der Gleichung: $5C_7H_5(C_2H_5)O_2 + 20O = 5C_7H_6O_2 + 10CH_2O_2$. Benzoësäure und Ameisensäure aber werden weiter durch das Natriumalkoholat zu den Natriumsalzen unter Erzeugung von Alkohol. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **4**. 445.)

E. Paterno, Synthese eines *neuen Phenols*. Vf. hat die von Zincke (C.-Bl. 1871. 871) angewandte Reaction von Chlorbenzyl auf Benzol in Gegenwart von Metallen auch auf die Phenolreihe ausgedehnt, indem er *Chlorbenzyl auf Methylphenol* bei Gegenwart von Zink einwirken liess. Mischt man Chlorbenzyl und Anisol in äquiv. Menge in Gegenwart von Zinkfeile und erwärmt das Gemisch ein wenig, so zeigt sich bald eine sehr energische Einwirkung, die von einer reichlichen Entwickelung von Salzsäuregas begleitet ist; sobald die Entwickelung vorüber, lässt man ein wenig kochen, trennt hierauf die Flüssigkeit vom Zink und unterwirft sie der Destillation. Anfangs geht ein wenig unzersetztes Anisol und Chlorbenzyl über, die Temperatur steigt rasch bis auf 300°; hierauf destillirt ein flüssiges Oel ab, schwerer als Wasser und vollkommen durchsichtig, welches später rectificirt und der Analyse unterworfen mit der Formel $C_{14}H_{14}O$ übereinstimmte. Demnach muss man es als den Methyläther eines neuen Phenols betrachten und kann seine Constitution durch folgende Formel ausdrücken:

C_6H_5
|
CH
|
$C_6H_4.O.CH_3$;

was durch die Thatsache bestätigt wird, dass sie Jodmethyl liefert, wenn man sie mit Jodwasserstoffsäure in eingeschlossenen Röhren auf 150° erhitzt. Bei dieser letzten Operation bildet sich jedoch in hoher Temperatur ein schwer flüchtiges Oel, in kohlensaurer Kalilösung mit schön grüner Farbe löslich, welches sich nach Reinigung durch Destillation in ziemlich grossen Krystalllamellen gewinnen lässt. Dieses ist wahrscheinlich das neue Phenol im freien Zustande. Dasselbe kann auch direct erhalten werden, wenn man Chlorbenzyl mit gewöhnlichem Phenol und Zink erwärmt. Vf. ist gegenwärtig damit beschäftigt, diese Producte in grösserer Menge darzustellen, um sie ausführlicher zu studiren und zu gleicher Zeit die zahlreichen und verschiedenen Derivate zu erforschen, die daraus darstellbar sind, er behält sich vor, die Resultate später zu veröffentlichen. (Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **4**. 458.)

7. Analytische Chemie.

Eine sonderbare Baryt-Reaction. Schüttelt man gypshaltiges frisches Brunnenwasser mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Baryt, so zeigt das filtrirte Wasser schon nach kurzer Zeit durch Chlorbarium keine Schwefelsäure mehr, wohl aber einen starken Gehalt an kohlensaurem Baryt, in Folge des Kohlensäuregehaltes des frischen Brunnenwassers. Diese Erscheinung hat nichts Auffälliges. Fügt man nun zu dem filtrirten barythaltigen Wasser eine neue Portion frischen Brunnenwassers, so entsteht Trübung, es schlägt sich etwas schwefelsaurer Baryt nieder. Filtrirt man jetzt das Wasser und versetzt einen Theil desselben mit Schwefelsäure, einen anderen mit Chlorbarium, so entstehen in beiden Fällen Niederschläge von schwefelsaurem Baryt. Hieraus geht deutlich hervor, dass in neutralen Flüssigkeiten Schwefelsäure und Baryt neben einander bestehen können, ohne dass schwefelsaurer Baryt gefällt wurde. Auf diesem Verhalten beruht auch die Anwesenheit von Baryt neben Schwefelsäure, wie wir dies in vielen Mineralquellen wahrnehmen. (Pol. Notizbl. **27**. 61.)

R. Blochmann, Ueber das **Calciumspectrum**. Vf. hat auf Veranlassung von Fleck einige Kalkniederschläge spektroskopisch untersucht. Dieselben waren durch elfmalige fractionirte Abscheidung mittels oxalsauren Ammoniaks aus einer Lösung von reinem Chlorcalcium, aus welcher vorher durch längere Berührung mit Gypswasser die letzten Antheile von Baryt und Strontium möglichst entfernt waren, von Fleck selbst dargestellt und dem Vf. zur Untersuchung überlassen worden. Jeder der elf Niederschläge wurde vor dem Filtriren 24 Stunden lang bei 60° C. digerirt. Der durch Glühen erhaltene kohlensaure Kalk war durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in Chlorcalcium verwandelt worden. Der verarbeitete Kalkstein rührte aus dem Maxener Kalkbecken her. Die einzelnen Proben wurden in der Flamme eines Bunsen'schen Apparates und zwar bei drei verschiedenen Flammenhöhen verdampft. Dabei zeigten sich im Allgemeinen folgende Erscheinungen: Zuerst wurde, während das Wasser unter Zischen verdampfte, das Aufblitzen eines überaus glänzenden Spectrums beobachtet, welches bisweilen sofort wieder verschwand; darauf erschien das Spectrum von Neuem und verschwand nach längerer oder kürzerer Zeit abermals, erreichte aber nie den Glanz des zuerst aufblitzenden Spectrums. Nach dem Verschwinden desselben wurde in keiner Höhe der Flamme ein weiteres Spectrum erzeugt, selbst wenn sich eine grössere Menge Rückstand am Platindrahte angesammelt hatte. Dies erklärt sich daraus, dass mit dem verdampfenden Wasser kleine Kalktheilchen mit fortgerissen werden, welche nun in fein vertheiltem Zustande durch die ganze Flamme zerstreut einer höheren Temperatur ausgesetzt sind, als die zurückbleibende Masse des Chlorcalciums. Diese schmilzt, nachdem alles Wasser verdampft ist, während des Schmelzens aber wird kein Spec-

trum erzeugt. Erst das geschmolzene Chlorcalcium verdampft und erzeugt so das zweite länger andauernde Spectrum. Das flüssige Chlorcalcium wird wieder fest, indem es, wie Vf annimmt, in eine allotropische Modification (oder wie die Red. d. Journ. prakt. Chem. hinzufügt, in basisches Chlorcalcium) übergeht. Diese allotropische Modification ist aber viel weniger dampffähig, als das flüssige Chlorcalcium, daher das Aufhören des Spectrums trotz des Rückstandes am Platindraht. Vf. giebt nun die Streifen des Spectrums an: Ein carminrother Streifen von 5,3—5,5; drei rothe Streifen von 5,7—6,1; ein orange von 6,25—6,45; eine orangegelbe Linie von 6,60 an; die Natriumlinie von 6,65—6,75, eine gelbgrüne Linie von 6,9—7,0; eine grüne von 7,15—7,25, ein grüner Streifen von 7,6—7,9; ein grüner Schein von 7,2—8,6; eine violette Linie von 15,0—15,1. Die gelbe Linie von 6,60 an wurde theilweise von der Natriumlinie, deren Glanz gegen Ende hin bedeutend zurücktrat, gedeckt. Ausser diesen Linien zeigten nur die 10. und 11. Probe drei carminrothe Linien bei 4,7, 4,9, 5,1; eine blaue Linie bei 12,2 u. s. w. Das Controlspectrum zeigte vollste Uebereinstimmung dieser Linien mit entsprechenden Linien des Strontiumspectrums, wodurch bestätigt wird, dass durch Berührung mit Gypswasser nicht alles Strontium entfernt wird. Die interessanteste Erscheinung zeigte sich aber während des Aufblitzens des ersten Spectrums. Unmittelbar vor dem Verschwinden desselben traten in ihm momentan zwischen 8 und 15 eine grössere Anzahl blauer und grüner Linien auf. Vf. beobachtete solche grüne Linien ungefähr bei 9,6, 10,0, 10,3 und blaue Linien bei 12,5, 13,2, 13,8 Die grünen Linien waren schmäler als die blauen und von diesen die beiden letzteren am intensivsten. Die Zahl sämmtlicher grünen und blauen Linien übersteigt das Doppelte der angeführten, konnte aber wegen der überaus kurzen Zeit ihres Auftretens nicht genau festgestellt werden. Es gelang nicht, diese Linien bei allen Proben zum Vorschein zu bringen; am deutlichsten zeigten sie sich bei Probe 5 und 1. Da nun nicht anzunehmen ist, dass die nur momentan auftretenden Linien einen mit dem Wafferstoffgase fortgeführten Körper zur Ursache haben, so bleiben nur zwei Möglichkeiten, dieselben zu erklären, übrig. Entweder sind es dem Calciumspectrum eigenthümliche erst bei sehr hohen Temperaturen auftretende Linien, oder sie verdanken einem anderen, noch nicht gekannten Grundstoffe, der nicht so leicht dampffähig ist als das Chlorcalcium, ihre Existenz. (Journ prakt. Chem. [N. F.] **4.** 282.)

v. Kobell, *Qualitative Bestimmung des Wismuths.* Die zu untersuchende Substanz wird, falls sie schwefelfrei ist, mit einem Gemenge von gleichen Theilen Jodkalium und Schwefelblumen auf Kohle vor dem Löthrohr in gewöhnlicher Weise behandelt. Ein sehr flüchtiger, intensiv scharlachroth gefärbter Beschlag von Wismuthjodid verräth sofort Spuren des Metalles, welche keine der bisher bekannten Reactionen nachzuweisen im Stande war. Bleihaltige Substanzen in derselben Weise behandelt, geben einen tief gelben Beschlag; ihre Anwesenheit beeinträchtigt die Wismuthreaction nicht. (Polyt- Journ. **203.** 242.)

8. Technische Chemie.

Färberei.

Armand Müller, Ueber die Darstellung eines *blauen Farbstoffes aus Phenol.* Carbolsäure wird mit 8—10 Gewichtstheilen Natriumstannat gemischt und sogleich mit concentr. Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt. Die Reaction geht ziemlich energisch von Statten. Es bildet sich bei Anwendung von Schwefelsäure eine in überschüssigem weinsauren Natron, sowie Alkalien mit rein gelber Farbe lösliche Substanz. Sobald mehr von der Säure hinzugefügt wird, gesteht die Mischung und wird rothbraun, indem alle Carbolsäure sich löst. Ein Tropfen dieser dicklichen Flüssigkeit in vielem Wasser giebt demselben einen röthlichen Farbstoff ab, während braune, in Alkohol ebenfalls mit rother Farbe lösliche Flocken sich ausscheiden. — Auf Zusatz kaustischer oder kohlensaurer Alkalien wird die Flüssigkeit rein gelblich grün, wenn die Flocken ausgeschieden wurden, dagegen mittelgrün, selbst blaugrün, wenn sie mit aufgelöst werden. — Der gut ausgewaschene braune Körper giebt für sich an Alkalien wenig aber rein blaues Pigment ab; der blaue Farbstoff wird durch viel Wasser nicht ausgefällt, auch nicht durch Weingeist (der sich bildende Niederschlag ist metazinnsaures Natron). Er konnte bis jetzt noch nicht für sich, sondern nur auf vegetabilischer Faser isolirt erhalten werden. — Die grüne Färbung, welche die wässerige Lösung des rohen Farbstoffes durch Zufügen von Alkalien erhält, ist bedingt durch Gegenwart des blauen und eines gelben Pigmentes. Wird nämlich mit Oelbeizen behandelte Baumwolle in die säurehaltige rothe Flüssigkeit gebracht, so färbt sie sich sehr rasch orange; durch Alkalien wird das Tuch indessen, wie die Flüssigkeit, grün gefärbt; bringt man es nun in Wasser, so bleibt ein gegen Chlor und unterchlorigsaure Alkalien fast vollkommen, gegen Licht ganz ächtes grünstichiges Blau (celeste) auf dem Tuche zurück. Wolle und Seide absorbirt auch den gelben Farbstoff.

Darstellung des Saffranins. Dieser Farbstoff, der sich als Ersatz des Safflors in der Baumwoll- und Seidenfärberei seit einiger Zeit bereits völlig eingebürgert hat (C.-Bl. 1871. 237) wird folgendermaassen dargestellt: In einem passenden Gefässe erhitzt man eine

Mischung von 2 Thln. *salpetrigsaurem Anilin* und 1 Thle. Arsensäure 5 Min. lang auf 80—120° C. Der Inhalt des Gefässes wird darauf in kochendes Wasser gegossen und die Lösung mit Kalk neutralisirt. Die Flüssigkeit nimmt dabei eine klare, prächtig rothe Farbe an. Man lässt sie kurze Zeit stehen und filtrirt dann sorgfältig durch Wollenfilter. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Kochsalz gefällt, indem man dieses in der Flüssigkeit auflöst. Man nimmt etwa die fünffache Quantität des angewendeten salpetrigsauren Anilins. Nach kurzer Zeit schlägt sich das Saffranin nieder, welches man dann auf einem Filter sammelt, abtropfen lässt und ausdrückt. Es ist damit zum Verkauf fertig. Das salpetrigsaure Anilin, welches zur Darstellung des Saffranins dient, erhält man leicht durch Einleiten von salpetriger Säure in Anilinlösung. In einem Kolben erhitzt man Stärke mit Salpetersäure, wobei unter Bildung von Oxalsäure salpetrige Säure entsteht. Dieses Gas leitet man, nachdem es durch Wasser gehörig gewaschen wurde (?), in eine Mischung von Anilinöl, Wasser und Salz. Das Anilinöl wird dabei in salpetrigsaures Anilin übergeführt, und die völlige Umwandlung desselben in dieses Salz ist an der Umwandlung der hellbraunen Farbe der Flüssigkeit in ein tiefes Kastanienbraun leicht erkennbar. Man wäscht einige Male mit Wasser und kann sie dann direct zur Fabrication benutzen. (Must. Z. **21.** 79.)

M. Singer, Ueber *Indigoline*. Indigoline ist ein neuer Farbstoff, welcher zur Herstellung der Indigoblaunüancen verwendet wird, ohne dass man behaupten will, dass dieser Farbstoff die Indigoküpe verdrängen könnte, was Solidität der Färbung anlangt. Das Indigoline ist löslich in siedendem Wasser. Als Mordant benutzt man auf Wolle Alaun, etwas Weinstein und Schwefelsäure, oder schwefelsaures Natron und Schwefelsäure. Das Ausfärben geschieht unter Kochenlassen. Der Farbstoff kostet 26 Frcs. per Kilo. (Must.-Ztg. **21.** 72.)

A. Clavel, *Nachtviolett*. Der Vf. stellt Nachtviolett unter Ausschluss der Erzeugung von Grün so dar, dass er beim Erhitzen von Fuchsin und Jodmethyl den Druck vermeidet. Dies geschieht einfach, indem er den Apparat mit einem Glasrohre in Verbindung setzt, in welchem sich das bei der Erhitzung überdestillirende Jodmethyl immer wieder verdichtet und als Flüssigkeit in den Apparat zurückströmt, ein Vorgang, den man gewöhnlich „Cohobiren" nennt. Der Apparat ist ein gewöhnlicher gusseiserner Doppelkessel, in dessen Umhüllung Dampf einströmt. Der Deckel hat zwei Oeffnungen für zwei starke Glasröhren, welche mit einer bleiernen Kühlschlange in Verbindung stehen. Die Verbindung ist der Art, dass die aus dem Apparate aufsteigenden Dämpfe in die bleierne Kühlschlange gelangen, in ihr abgekühlt werden und von da als Flüssigkeit in die zweite Glasröhre laufen, welche das Jodmethyl in regelmässigem Strahle in den Apparat zurückführt. Für die Bereitung nimmt man Fuchsin, festes kaustisches Natron und Jodäthyl nebst der gehörigen Quantität Holzgeist. Man kann auch Jodmethyl verwenden und nimmt dann als Lösungsmittel gewöhnlichen Alkohol. Man bringt das Fuchsin mit dem Natron in den Kessel und rührt die Masse unter Zusatz von Alkohol und Holzgeist gleichförmig zusammen, setzt dann die Hälfte Jodäthyl hinzu, schliesst den Deckel und stellt die Verbindung mit den beiden Enden der Kühlschlange wieder her. Man erhitzt nun 6 Stunden lang, kühlt den Apparat ab und bringt die zweite Hälfte des Jodäthyls hinzu, worauf man nochmals 6 Stunden erhitzt. Nach dieser Zeit sperrt man durch einen Hahn die Verbindung zwischen Kühlschlange und zweitem Glasrohre ab und verschafft durch Drehen eines anderen Hahnes der Kühlschlange unten einen Abfluss. Erhitzt man nun, so destillirt sämmtliches Jodäthyl mit Holzgeist über, welches man für eine folgende Operation aufbewahrt. Die Masse im Kessel wird herausgenommen und längere Zeit mit starker Natronlauge gekocht. Die Lauge enthält dann alles Jod als Jodnatrium, während das Violett in einem Kuchen sich abscheidet. Dieses befindet sich im Zustande einer unlöslichen Basis und wird, um es in Wasser löslich zu machen, mit Schwefelsäure verbunden. Zu diesem Zwecke löst man den Kuchen in einer Mischung von Schwefelsäure und Wasser auf und scheidet, wenn die Lösung vollkommen ist, das Violett durch Zusatz von etwas Sodalösung aus; der Kuchen wird dann mit kaltem Wasser abgespült, in kochendem Wasser gelöst, und die Farbe aus der filtrirten Lösung mit Kochsalz gefällt. Nach dem Trocknen hat man das sogenannte, in Wasser lösliche Nachtviolett des Handels, welches seinen Namen der Eigenschaft verdankt, bei künstlicher Beleuchtung nicht roth zu erscheinen, wie die gewöhnlichen Violetts, sondern seine prachtvolle Farbe behält. (Reimanns Färberztg.; Polyt. J. **203.** 244.)

Ueber das in den königl. grossbrit. Münzen in Ostindien übliche Verfahren zum Probiren des Silbers,

von

Dr. H. E. Busteed,

Probirmeister der Münze von Calcutta.

Dieses Verfahren ist den ostindischen Münzanstalten eigenthümlich und wurde im Jahre 1858 in der Münze von Calcutta eingeführt, von wo aus es sich nach Bombay verbreitete und später auch nach Madras gelangte. Nach demselben werden jährlich mehr als 7000000 Pfd. Sterling Zain- oder Barrensilber probirt. Nachdem Vf. zunächst kurz die Principien besprochen hat, auf denen die übrigen Systeme der Silberprobe beruhen, geht er zu einer Beschreibung des Verfahrens selbst über.

Die Proben (musters) werden zunächst, um Zeit zu ersparen, von einem Assistenten annähernd gewogen; dann werden sie, und zwar jede Probe doppelt, in kleine flache Pfännchen von polirtem Kupfer gelegt und zu je vierzig auf einem mit numerirten Vertiefungen für die Pfännchen versehenen Brete dem Wardein (assay master) übergeben, welcher auf einer feinen Probirwage jede Probe genau auf das erforderliche Gewicht bringt *

Jede Probe wird, nachdem sie gewogen ist, von dem auf der einen Schale der Waage stehenden Platinschiffchen mittels eines kleinen kupfernen Trichters in ein zur Linken des Probirers stehendes Fläschchen gebracht. Zu diesem Behufe werden die Fläschchen von einem Assistenten bereit gehalten;** derselbe trägt sie, nachdem die Proben eingefüllt sind, zu je sechs Stück in das Laboratorium. Hier werden sie auf eine runde drehbare Scheibe gestellt, und einer der (europäischen) Gehülfen füllt mittels einer Pipette in jedes Fläschchen anderthalb Drachmen Salpetersäure. Die gefüllten Fläschchen werden nun ohne Stopfen in ein Sandbad gestellt und in demselben ziemlich stark erhitzt, bis der Inhalt in Lösung gegangen ist.

Gewöhnlich wird zum Auflösen der Silberproben eine Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1200 benutzt, d. h. wenn man mit Legirungen zu thun hat, von denen man weiss, dass sie nur aus Kupfer und Silber bestehen, wie Münzzaine, Münzen u. s. w.; wenn aber die Natur der Legirung ungewiss ist, wie bei Bazar- und bei manchem Seissi-Silber (worin ein Quecksilbergehalt vermuthet werden kann), so wird eine concentrirtere Säure, vom spec. Gewichte 1320 angewendet. Man hat auch durch Erfahrung gefunden, dass das von feinen Silberzainen herrührende Chlorid sich besser ausscheidet, wenn das Metall in der stärkeren Säure aufgelöst wurde.

Sind die Proben vollständig in Lösung gegangen***, so werden die Flaschen wieder auf die Scheibe gestellt und dort in jede derselben mittels eines Glastrichters† beiläufig sechs Unzen kaltes destillirtes Wasser gegossen. Hierauf werden in jede Lösungsflasche mittels einer Pipette anderthalb Drachmen Salzsäure von 1060 spec. Gewicht gefüllt, wodurch das vorhandene Silber als Chlorsilber (in weissen, käseartigen, sich langsam absetzenden Flocken) gefällt wird. Jetzt werden die (vorher in destillirtes Wasser getauchten) Stopfen vorsichtig aufgesetzt und die Flaschen bleiben fünf Minuten ruhig stehen. Nun werden die Flaschen zu je zweien von den Arbeitern des Laboratoriums drei bis vier Minuten geschüttelt, bis sich das Chlorsilber zusammenballt und rasch zu Boden sinkt; alle am Halse oder am oberen Theile der Flaschen anhaftenden Theilchen werden durch eine rasche kreisförmige Bewegung abgespült und dann wird noch mehr destillirtes Wasser, bis ungefähr zwei Zoll unterhalb des Halses, hinzugefügt (beim Abnehmen und Wiederaufsetzen der Stopfen muss man sehr vorsichtig verfahren), worauf die Flaschen, jede an der ihr angewiesenen Stelle, auf der Scheibe vier Stunden lang ruhig stehen bleiben.

Nach Verlauf dieser Zeit wird die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit, welche bei Gegenwart von Kupfer blau gefärbt ist, mittels eines Glashebers, welcher bis auf einen Zoll oberhalb des Chlorsilbers eingesenkt wird, abgezogen, wobei man die grösste Sorgfalt darauf verwenden muss, dass vom Niederschlage Nichts mitgerissen wird. Der auf seinem Platze sitzen bleibende Probirer dreht, sobald die Flüssigkeit aus einer Flasche abgezogen worden, die Scheibe bis die nächste Flasche unter den Heber kommt, und fährt in dieser Weise fort, bis sämmtliche Flaschen an die Reihe gekommen sind. Die Flüssigkeit fliesst aus dem langen Schenkel des Hebers durch einen im Tische steckenden Trichter in ein darunter stehendes Gefäss ab. Nach dem ersten Abziehen

---

* Der Betrag dieses Gewichtes wird später speciell angegeben werden.

** Die wichtigsten Einrichtungen und Apparate sind im „Anhange“ ausführlicher beschrieben.

*** Sehr häufig bleibt eine geringe Menge Gold in Form eines schwarzen Pulvers zurück.

† Der in den Flaschenhals reichende Theil des Trichterrohres ist mit einem zolllangen Stücke Kautschukrohr bekleidet, damit er nicht zerbrechen kann, wenn er an den Flaschenhals gestossen werden sollte.

werden die Flaschen sogleich wieder mit frischem destillirten Wasser gefüllt und jede erhält auf einige Augenblicke eine sanfte kreisförmige Bewegung, worauf man den Niederschlag sich möglichst gleichmässig absetzen lässt; diesesmal genügt ein zwei Stunden langes ruhiges Stehen, worauf die Flüssigkeit wiederum, wie vorhin, mit dem Heber abgezogen wird. Schliesslich werden die Stopfen vorsichtig aufgesetzt.

Unter gewöhnlichen Umständen sind diese zwei Auswaschungen hinreichend; ist aber das Silber augenscheinlich „grob" (stark mit Kupfer legirt), so wäscht man noch zum dritten und zum vierten Male aus.

Nachdem das Chlorsilber genügend ausgesüsst worden, lässt man die Flaschen eine halbe Stunde lang in geneigter Lage auf ihren Scheiben stehen, damit der Niederschlag sich an einer Stelle ansammelt und daher leichter aus den Flaschen entfernt werden kann. Inzwischen wird eine pneumatische Wanne in Bereitschaft gehalten, welche auf einmal zwanzig umgekehrte Flaschen aufzunehmen vermag; sie wird mit destillirtem Wasser gefüllt. Zur Aufnahme jeder einzelnen Flasche wird auf den Boden der Wanne ein kleines Porzellannäpfchen gestellt, welches einen kleinen Tiegel von Porcellan oder Steinzeug, oder eine dergleichen kleine Schale enthält; sämmtliche Näpfchen und Tiegel sind den Flaschen entsprechend numerirt. Hierauf nimmt ein Arbeiter die Stopfen von den Flaschen und übergiebt eine Flasche nach der anderen einem an der Wanne stehenden Assistenten, welcher dieselbe, indem er ihre Mündung mit dem Zeigefinger verschliesst, über dem entsprechenden Tiegel (oder der Schale) umkehrt und den Finger nicht eher wegnimmt, als bis der Hals der Flasche durch das Wasser hindurch geführt ist und in den Tiegel eintaucht; wird nun der Finger entfernt, so fällt das Chlorsilber in Folge seines eigenen Gewichtes auf den Boden des Tiegels. Die Flasche wird mittels zweier Ringe in ihrer Stellung erhalten, von denen der grössere sich über dem anderen befindet und welche beide an den Seiten der Wanne befestigt sind. Mittels dieser Anordnung wird die Flasche in der gehörigen schrägen Lage zurückgehalten, so dass sie der Operirende mit der linken Hand sanft um ihre Achse drehen oder vorsichtig etwas heben kann, während er mit der rechten Hand leise gegen ihren Boden und die Seitenwandungen klopft, bis alles Chlorid herausgefallen ist; dann wird die Mündung wieder mit dem Finger geschlossen, die Flasche durch die Ringe hindurch emporgehoben und (die Mündung nach oben gerichtet) dem Probirer oder seinem Assistenten übergeben, welcher sie einer sorgfältigen Untersuchung unterwirft, um sich zu überzeugen, dass jedes Chlorsilbertheilchen in die Schale oder den Tiegel gefallen ist. Bei gewandter Ausführung dieses Theiles der Operation fällt kein Chlorsilber über den Tiegel in das Näpfchen, welches zur Vorsicht unter jeden Tiegel gestellt ist.

Das Chlorsilber bildet nach dem Herausfallen aus der Flasche ein unebenes Klümpchen und lässt sich in diesem Zustande nicht gut gleichmässig trocknen; die Klümpchen müssen daher zunächst zerdrückt werden. Zu diesem Zwecke werden die (das Chlorsilber enthaltenden und bis zum Rande mit Wasser angefüllten) Schalen (Tiegel) nach ihrer Entfernung aus der Wanne auf ein mit Rand versehenes Bret gesetzt und einem an einem feststehenden Tische sitzenden Assistenten übergeben, welcher zunächst die Hälfte des Wassers vorsichtig decantirt und dann mit einem fein polirten (vier Zoll langen und einen Drittelszoll dicken) Glasstabe den klumpenförmigen Niederschlag unter Umdrehen der Schale auf dem Tische leise umrührt und zerdrückt; derselbe liegt dann als ein purpurgraues, nicht zu feines Pulver eben und lose auf dem Boden der Schale. Hierauf wäscht er den Glasstab über der Schale mittels eines Tropfglases mit destillirtem Wasser ab, damit, falls eine Spur von Chlorsilber an demselben haften sollte, auch dieses abgespült wird, und lässt auch einen oder zwei Tropfen auf die Oberfläche des Wassers in jeder Schale fallen, um alle kleinen Chlorsilbertheilchen, welche noch suspendirt sein könnten, zum Sinken zu bringen. Dann giesst er nach Verlauf von zehn Minuten ungefähr drei Viertel von dem über dem Niederschlage stehenden Wasser ab, indem er dasselbe am Glasstabe hinab in ein neben ihm stehendes Gefäss laufen lässt und mit einem oder zwei leisen, mit dem Glasstabe gegen die Aussenseite der Schale geführten Schlägen, welche ein weiteres Lockern des Niederschlages bezwecken, ist dieser Abschnitt der Manipulation beendet.

Die Schalen oder Tiegel werden nun zunächst in den Trockenofen gebracht; darin werden sie auf die gelochte Platte eines Wasserbades gestellt und bleiben auf derselben eine Stunde lang stehen; auf diese Weise wird das Chlorsilber allmälig und ohne zu spritzen von aller ihm anhaftenden Feuchtigkeit befreit, deren Verschwinden man daran erkennt, dass das Chlorid „zusammenbackt" (caking), d. h. dass es sich von den Seiten des Tiegels zurückzieht und auf dem Boden desselben einen losen, einem Propfe ähnlichen Kuchen bildet. Hierauf werden die Tiegel auf einem Luftbad etwa zwei Stunden lang auf 150 bis 170° C. erhitzt, bis ihr Inhalt vollkommen trocken ist, worauf er gewogen werden kann.*

Wenn die erwähnten Manipulationen mit hinlänglicher Sorgfalt und Genauigkeit ausgeführt wurden, so enthält jeder Tiegel (Schale) einen unzerbrochenen, ziemlich festen, lose auf dem Boden liegenden kleinen Chlorsilberkuchen, welcher sich mit einer Pincette oder einer Kornzange fassen

---

* Das Chlorsilber wird in warmem Zustande gewogen, um das Anziehen von Feuchtigkeit zu vermeiden, eine Vorsicht, welche besonders während der schweren Monsoons (Passatwinde) in diesem Lande nothwendig ist.

und sauber aus dem Tiegel in das auf der einen Schale der Probirwaage stehende Schiffchen bringen lässt. Die Tiegel werden aus dem Laboratorium dem Probirer gewöhnlich in Partien von acht oder zehn Stück überbracht. Eine aus reinem Silber und Kupfer auf synthetischem Wege dargestellte „Normalprobe" (standard) und ein Probirpfund reines Silber werden den für jeden Tag bestimmten Proben hinzugefügt und ihre Chloride mit den anderen getrocknet, aber vor denselben zur Gegenprobe gewogen. Gelegentlich werden diese Gegenproben (checks) auch in kleinen Porcellanschälchen geschmolzen und gewogen; ihr Gewicht weicht jedoch von dem des nach dem angegebenen Verfahren blos getrockneten Chlorsilbers niemals ab. Die angesammelten Chlorsilberproben werden monatlich ein- oder zweimal zu metallischem Silber reducirt. Zu diesem Behufe wird das Chlorid in einer Reibschale in feines Pulver verwandelt, im geeigneten Verhältnisse mit Kreide und Holzkohle innig gemengt und dann in einem schmiedeeisernen Tiegel dem gehörigen Hitzegrade ausgesetzt. Das so wiedergewonnene Silber kommt in die Münze.

Bei dem im Vorstehenden beschriebenen Verfahren zum Auflösen und Fällen wird etwa vorhandenes Gold nicht aufgelöst; dasselbe mengt sich also dem gefällten Chlorsilber bei, und wird mit diesem getrocknet und verwogen, daher als Silber betrachtet und verrechnet. In dieser Hinsicht gleicht der Chloridprocess dem Kupellationsverfahren; beide Processe contrastiren darin mit der volumetrischen Methode, welche eine strenge Probe auf Silber allein bildet; genau genommen wird also mittels der beiden ersten Methoden die Menge der vorhandenen Edelmetalle, d. h. des Silbers und des Goldes zusammen nachgewiesen.*

Durch die Gegenwart von Quecksilber wird das Resultat nicht beeinflusst, wenn zum Auflösen ein Ueberschuss von Salpetersäure angewendet und dasselbe in starker Wärme vorgenommen wurde. Dadurch wird das Quecksilber in Oxydsalz verwandelt, welches durch Salzsäure nicht gefällt wird; das entstandene Quecksilberchlorid bleibt also in Lösung und wird im Verlaufe des Processes ausgewaschen. Sollte Blei zugegen sein, so giebt Salzsäure in einer verdünnten Lösung keinen Niederschlag mit demselben, weil das Chlorblei in einer gewissen Menge destillirten Wassers löslich ist; aber selbst wenn die Menge des Bleies im Verhältnisse zu der des Silbers ziemlich gross wäre und Chlorblei niedergeschlagen würde, müsste dieses durch das wiederholte Auswaschen gelöst und entfernt werden. Die Proben der auf ihren Feingehalt zu untersuchenden Silbermasse werden in den ostindischen Münzen durch Granuliren einer kleinen Portion vom Inhalte jedes Schmelztiegels** gezogen. Nachdem das Metall in dünnen Fluss gerathen und so eben gut umgerührt worden ist, wird von demselben ein kleiner Giesslöffel voll aus einer angemessenen Höhe rasch in ein Gefäss mit Wasser ausgegossen; die dabei entstandenen Granalien werden auf einem Seihetuche aufgefangen, herausgenommen und vollständig getrocknet.*** Das jetzt eingeführte „Probirpfund" ist 18,825 Grains schwer. 18,825 Grains reines Silber geben (nach TURNER) 25 Grains Chlorsilber.

Um der Nothwendigkeit überhoben zu sein, das Aequivalent der bei jeder Probe gefundenen Chlorsilbermenge an reinem Silber in einer hierzu berechneten Tabelle aufsuchen zu müssen, entschloss man sich, die Probirgewichte statt mit der Angabe ihres wirklichen Gewichtes, mit den Zahlen zu stempeln, welche den Promillegehalt dieses Chlorsilber-Gewichtes an reinem Metall repräsentiren. Nehmen wir z. B. an, es sei eine Tiegelcharge Fünffrankenstücke zu probiren und das

---

* Ein grosser Theil des in die ostindischen Münzanstalten gelangenden Silbers hat einen mehr oder weniger bedeutenden Goldgehalt, so z. B. enthält Seissi-Silber durchschnittlich ungefähr 12 Grains Gold im Troypfunde. Dieses wird beim Vermünzen als Silber betrachtet und geht als solches in die geprägten Stücke über. Da Silberraffiniranstalten, in denen solches Silber vom Golde vor dem Vermünzen geschieden werden könnte, in Ostindien noch nicht bestehen, so enthalten die Silbermünzen, welche während einer Periode, wo eine bedeutende Menge von Seissi-Silber verarbeitet wurde, geprägt worden sind, 4 bis 6 Grains Gold in je 32 Tola's oder 1 Troypfund.

** Das durchschnittliche Gewicht der Metallbeschickung eines jeden Schmelztiegels beträgt 12500 Tola's oder ungefähr 390 Pfund Troygewicht.

*** Die Einführung dieses Systemes der Probenahme oder des Probeziehens in die Münze von Calcutta rührt von Dr. Boycott, früherem Wardein, und von Dr. Shekelton her; dieselben überzeugten sich durch zahlreiche Versuche, dass die auf diese Weise genommenen Proben die Zusammensetzung der zu probirenden Legirung besser repräsentiren, als Proben von derselben Metallmasse, welche aus ihr herausgehauen oder herausgeschnitten wurden, nachdem sie zum Gusse gelangt und in den Zainformen erkaltet ist, weil dabei eine theilweise Abscheidung einer kupferreicheren Legirung von einer silberreicheren stattzufinden scheint: in Folge davon ist (nach den Versuchen der Genannten) bei Anwendung von stehenden Zainformen die ganze Aussenseite weit unter, und die Mitte ziemlich hoch über dem durchschnittlichen Feingehalte der zu probirenden Metallmasse. Dies gilt für Legirungen von beiläufig dem gesetzlichen Feingehalte (standard). Aus Levol's Beobachtungen ergiebt sich andererseits, dass, wenn eine Silberkupferlegirung, welche sehr viel Kupfer (nämlich über 28 p. c.) enthält, geschmolzen und zu Zainen vergossen wird, nach dem Erkalten die Aussenseite der Zaine einen höheren als den durchschnittlichen Feingehalt hat. Jedenfalls muss also die Untersuchung einer Granalienprobe ein der Wahrheit näher kommendes Resultat geben als die einer ausgeschnittenen oder ausgehauenen Probe.

Probirpfund davon habe 22,5 Grains Chlorsilber gegeben (wonach der wirkliche Gehalt an reinem Silber 16,94 Grains betragen würde); anstatt nun in der Tabelle den äquivalenten Promillegehalt an reinem Silber aufzusuchen, liest der Probirer von den 22,5 Grains schweren Gewichtsstücke einfach dessen Bezeichnung mit 900 ab.

Hiernach gehören zu einem Satze Probirgewichte folgende Gewichte. (Die Rubrik A giebt das wirkliche Gewicht in Grains an und die Rubrik B den gesetzlichen Feingehalt, standard, welcher letzterer auf den Gewichtsstücken markirt ist.)

A.	B.	A.	B.	A.	B.
25,000	1000,00	10,000	400,00	0,500	20,00
22,910	916,66	7,500	300,00	0,250	10,00
22,500	900,00	5,000	200,00	0,125	5,00
20,000	800,00	2,500	100,00	0,100	4,00
17,500	700,00	1,250	50,00	0,075	3,00
15,000	600,00	1,000	40,00	0,050	2,00
12,500	500,00	0,750	30,00	0,025	1,00

1 Probirpfund = 18,825 Grains.

Obgleich das ganze Verfahren bei einer geringen Anzahl von Proben binnen 24 Stunden zu Ende geführt werden kann, so werden bei der gewöhnlichen Ueberbürdung des Probirbureau's die Proben doch erst am dritten Tage vollendet. Nehmen wir z. B. an, das Silber werde Montags angeboten, so werden die Proben noch an demselben Tage eingewogen, aufgelöst und gefällt; am Dienstage werden sie zweimal ausgewaschen und mit dem Heber behandelt; am Mittwoch werden sie in die Tiegel oder Schalen gebracht (potted), getrocknet und gewogen. Die Werthbescheinigungen (Probirzettel, Probirscheine) werden am anderen Morgen vom Wardein geprüft und unterzeichnet, und dem Verkäufer oder seinem Agenten eingehändigt. *

Ein gewöhnliches Tagewerk umfasst 80 Proben ** und zwar von importirtem Zain- oder Barrensilber zum Werthe von vier Lacs Rupien, und von Schmelzsilber und Münzen vom gesetzlichen Feingehalte zum Werthe von fünf Lacs Rupien.

Dies ist ein Umriss der ostindischen Silberprobe, wie sie in grossem Maassstabe ausgeführt wird. Erfolgreiche Resultate lassen sich von derselben natürlich nur dann erwarten, wenn alle Manipulationen mit grosser Sorgfalt und Genauigkeit ausgeführt werden und überdies viel Uebung und Erfahrung erlangt worden sind.

Wenn Zainsilber vom Continente nach Ostindien eingeführt wird, so stimmen die hier gemachten Proben desselben fast immer auf das Genaueste mit den vorher in Paris nach der volumetrischen Methode gemachten überein.

Ohne diese Methode (wie sie von den Probirbeamten nach und nach verbessert und vervollkommnet worden) würde es für die Probiranstalten der ostindischen Münzen sehr schwierig sein, die erforderlichen Proben für die ungeheure Einfuhr von Silber auszuführen, welche in den letzten fünfzehn Jahren nach Ostindien stattgefunden hat. In dem einzigen Jahre 1865—66 wurde Silber im Werthe von über vierzehn Millionen Pfund Sterling in die indischen Münzen geliefert und ausgeprägt.

---

* Wenn Sonntage oder Feiertage dazwischen kommen, so wird die laufende Arbeit so eingerichtet, dass das Chlorsilber nicht zu lange in den Flaschen stehen bleibt, besonders nach dem zweiten Abheben des Waschwassers, wo ein Minimum von Säuren zugegen ist; denn unter solchen Umständen erleidet das Chlorsilber einigen Gewichtsverlust, wird fein zertheilt, lässt sich leicht brechen und zeigt eine Neigung den Tiegelwandungen anzuhaften. Aehnliche Erscheinungen treten ein, wenn man das Chlorsilber mit einer ungenügenden Menge Säure in den Flaschen stehen lässt, selbst dann, wenn die Flaschen vom Lichte abgeschlossen worden sind. Aus ähnlichen Gründen darf man auch beim Auswaschen des Chlorsilbers und beim Abheben der Waschwässer mit dem Heber nicht zu langsam zu Werke gehen.

** Mit Ausschluss der etwa vorkommenden Goldproben.

Anhang. — 1. Die bei diesem Probirverfahren benutzten Flaschen sind aus dünnem (aber gutem) weissem Glase angefertigt und enthalten beiläufig 12 Unzenmaasse; am Boden, welcher ganz eben und horizontal sein muss, haben sie $2^1/_2$ Zoll Durchmesser; ihre Höhe beträgt ungefähr 6 Zoll; sie haben keine (scharf abgesetzte) Schulter, sondern verjüngen sich, etwa von der halben Länge ab, nach dem Halse zu pyramidal; durch diese Form wird das Herausfallen des Chlorsilbers erleichtert. Der Hals ist ungefähr 1 Zoll lang, an seiner inneren Oberfläche polirt; die Stopfen bestehen aus geschliffenem Glase, sie sind polirt, mit kugelförmigen Köpfen versehen und passen äusserst genau und mit ganz sanfter Reibung. Flaschen und Stöpsel sind numerirt; die Nummern entsprechen denen des Probenbretes und der Schalen (Tiegel).

2. Die Schalen sind aus Steinzeug (Wedgewood) angefertigte Tiegel, glatt und dünn, von beiläufig $1^1/_2$ Zoll Höhe; sie haben oben $1^1/_2$ Zoll Durchmesser und am Boden etwas unter 1 Zoll äusseren Durchmesser. Der Boden muss vollkommen horizontal sein und darf ebenso wenig wie die Seitenwandungen irgend eine Rauhigkeit zeigen, woran Chlorsilber hängen bleiben könnte. Die Schalen sind gleichfalls sämmtlich numerirt.

3. Die Porcellannäpfe, in denen die Schalen stehen, sind flach, $^3/_4$ Zoll tief; ihr oberer Durchmesser beträgt ungefähr 4 Zoll, am Boden haben sie $2^1/_2$ Zoll Durchmesser.

4. Die Drehscheibe ist ein kreisrundes Bret von etwa 3 Fuss Durchmesser, welches mit einem vorstehenden Messingrande (oder einer blossen Leiste) umgeben ist; in ihrer Mitte ist eine erhöhte Scheibe (Plattform) von ungefähr 2 Fuss Durchmesser angebracht, zwischen welcher und dem vorragenden Rande die Flaschen (auf jeder Scheibe 26 Stück) stehen. Der runde äussere Rand der Scheibe ist mit halbmondförmigen Ausschnitten versehen, in welche die Flaschen hineinpassen; jedem Ausschnitte an der erhöhten Scheibe gegenüber ist eine kleine Vertiefung angebracht, in welcher die Stopfen liegen, wenn sie nicht in den Flaschen stecken. Jede Scheibe lässt sich um ihren Mittelpunkt nach jeder Richtung drehen und ragt etwa 6 Zoll über dem langen gemeinsamen Tische vor, auf welchem sämmtliche Drehscheiben angebracht sind. Nahe an jeder Scheibe steckt ein Trichter in der Platte des unteren (gemeinsamen) Tisches, mittels dessen die mit dem Heber aus jeder Flaschenreihe abgehobene Flüssigkeit weggeführt wird.

5. Die Wanne ist ein Becken von lackirtem Gusseisen; sie kann rechteckig oder rund sein und steht ungefähr 3 Fuss hoch über dem Boden des Zimmers. Ist sie rund und gross genug für zwanzig Flaschen, so kann man in ihrer Mitte zur Ersparung an Raum und destillirtem Wasser eine isolirte Brücke (wie in gewöhnlichen pneumatischen Wannen) anbringen, auf welcher man die Flaschen stehen lässt, nachdem das Chlorsilber aus denselben entfernt wurde. Eine solche Wanne hat ungefähr $2^1/_2$ Fuss Durchmesser; zwischen dem äusseren Rande der freiliegenden Brücke und dem Umkreise des Beckens selbst bleibt ein Raum von 7 Zoll Breite und 4 Zoll Tiefe, in welchen 3 Zoll hoch destillirtes Wasser gegossen wird. An dem Rande der Wanne sind so viele Messingträger angebracht, als Flaschen umzustürzen sind; dieselben bestehen aus zwei, hinten mittels eines gemeinsamen Stabes verbundenen kreisförmigen Klammern; die grössere derselben ist anderthalb Zoll von der kleineren entfernt, welche sich unter ihr im Wasser befindet; an ihrer vorderen Seite (oder gegen den Mittelpunkt des Beckens) sind beide Klammern auf ungefähr $^3/_4$ Zoll Breite offen; ihre Oeffnungen liegen in derselben Linie Mittels dieser Anordnung werden die umgestürzten Flaschen in der erforderlichen Stellung erhalten. Die Wanne wird vom destillirten Wasser durch Ausziehen eines Pflockes entleert. Zuweilen sind diese Becken so eingerichtet, dass sie sich um ihren Mittelpunkt drehen lassen.

6. Das Tropfglas zum Abspülen des Glasstabes nach dem Zerdrücken des Chlorsilbers und zum Betröpfeln der Oberfläche des in den Schalen enthaltenen Wassers, ist klein und von runder Form, so dass es sich bequem halten lässt; es fasst etwa 6 Unzen.

7. Das Wasserbad besteht einfach aus einem quadratischen, aus Kupferblech angefertigten Gefässe von 3 bis 4 Zoll Tiefe, dessen Deckplatte mit einer Anzahl kreisrunder Oeffnungen versehen ist, von beiläufig $^2/_3$ des Durchmessers eines Wedgewood-Tiegels. Von der Mitte aus erhebt sich ein etwa einen Fuss hohes Dampfableitungsrohr. Man hat solche Wasserbäder für 10 bis 150 Schalen. Zum leichteren Transporte sind sie mit zwei seitlich angebrachten Handhaben versehen.

8. Das Luftbad besteht aus einer mit Oeffnungen zur Aufnahme der Schalen (Tiegel) versehenen Platte von dünnem Eisenbleche, welche durch ihre eisernen Füsse sich beiläufig $1^1/_2$ Zoll über der Ofenplatte befindet. Sie ist mit einem quadratischen zinnernen Deckel versehen, welcher über sie passt; derselbe hat seitlich Löcher, durch welche die erhitzte Luft entweichen kann; ein auf dem Deckel angebrachtes kurzes Rohr dient zur Aufnahme eines Thermometers.

Der Trockenofen, auf welchem das Wasser- und Luftbad ruhen, ist mit einem Dome versehen, dessen (emaillirte) Thür mittels über Rollen laufender Gewichtsketten auf- und niedergeschoben werden kann. Die Platte selbst wird mittels Gasbrennern erhitzt; der Ofen hat einen guten Zug, um die Salpetrigsäuredämpfe abzuleiten, da auf dieser Platte auch das erste Auflösen der Proben (in Salpetersäure) im Sandbade vorgenommen wird.

9. Die zum Abheben des Chlorsilberkuchens aus jeder Schale und zu dessen Uebertragung in das Schiffchen der Waage dienende Pincette darf nicht zu spitz sein.

10. Die Probirgewichte werden im Gewichtsetui in elfenbeinernen Abtheilungen angeordnet;

auf dem Boden eines jeden dieser kleinen Behälter ist die dem betreffenden Gewichtsstücke entsprechende Zahl eingravirt, so dass der Probirer nur auf das Etui zu blicken braucht, um zu sehen, welche Gewichtsstücke in der Waagschale liegen.

(Polyt. Journ. **203**. 97.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Analyse von Chromeisenerz, von John Clark und Hugo Tamm. Die Analysen des Chromeisenerzes, bei denen man als Aufschliessungsmittel saures schwefelsaures Kali anwendet, geben den Chromoxydgehalt zu hoch, weil es bekanntlich unmöglich ist, den Niederschlag von Chromoxyd durch Auswaschen vollständig von Alkali zu befreien. Clark schlägt daher folgende volumetrische Methode zu praktischen Zwecken vor. Man mengt das fein gepulverte Erz mit seinem 8fachen Gewichte eines Gemisches von Natronhydrat und gebrannter Magnesia, das auf 5 Th. Natron 3 Th. Magnesia enthält. Hierauf schmilzt man die Masse in einem Platintiegel (!) über einem gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner erst $^{3}/_{4}$ Stunden lang ohne Deckel, dann noch $^{1}/_{4}$ Stunde mit aufgelegtem Deckel, wodurch eine vollständige Oxydation erreicht wird. Man bringt den Tiegel mit Inhalt in Wasser, spielt letzteren so viel wie möglich mit Wasser, dann mit reiner salpetersäurefreier verdünnter Schwefelsäure heraus, und setzt von der letzteren unter Erwärmen noch etwas hinzu, bis sich Alles, mit Ausnahme von einigen Kieselsäureflocken zu einer gelben Flüssigkeit löst. Zu dieser bringt man eine bekannte Menge von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak, die mehr als hinreichend ist, um alle Chromsäure zu reduciren. Das überschüssige Eisenoxydul wird dann durch eine schwache Lösung von saurem chromsauren Kali von bekanntem Gehalte zurücktitrirt.

Hugo Tamm gesteht zu, dass das eben beschriebene Verfahren von Clark sich für praktische Zwecke, bei denen es sich nur um Bestimmung des Chroms handelt, werthvoll erweisen dürfte. Es ist aber nicht zulässig, wo es sich um eine vollständige Analyse von Chromeisenerz handelt, da dieses Magnesia enthält, und es ausserdem schwer ist, kaustisches Natron frei von Kieselsäure und Thonerde zu finden. Vf. schlägt folgendes Verfahren vor: Man schmilzt mit saurem schwefelsauren Kali und steigert zuletzt die Temperatur, um die überschüssige Schwefelsäure auszutreiben. Sobald dies geschehen ist, lässt man erkalten und setzt ein Gemisch gleicher Theile kohlensaures Kali und Salpeter hinzu. Man schmilzt abermals und erzielt dadurch vollständige Oxydation zu Chromsäure. Der Tiegel mit seinem Inhalt wird in Wasser gebracht, nach der Lösung der Hauptmasse von dem Unlöslichen, bestehend aus Eisenoxyd, Thonerde etc., abfiltrirt. Das alkalische Filtrat enthält neben Chromsäure noch Kieselsäure, Thonerde und ein wenig Manganoxydul. Um die Letzteren von der Chromsäure zu trennen, verfährt man folgendermaassen: Nachdem man ein Stück Lackmuspapier in die Flüssigkeit geworfen hat, setzt man unter beständigem Umrühren möglichst rasch Salzsäure zu, bis das Papier geröthet ist. Hierauf, ohne einen Augenblick zu warten, fügt man rasch Ammoniak zu, bis das Lackmuspapier wieder blau erscheint, und dann noch etwas kohlensaures Ammoniak. Hierdurch wird Thonerde und auch nach dem Vf. Kieselsäure und Mangan niedergeschlagen. Der Grund, weshalb man hierbei mit solcher Geschwindigkeit verfahren muss, ist der, dass durch Zusatz von Salzsäure zu der alkalischen Flüssigkeit sich salpetrige Säure entwickelt, die die Chromsäure reduciren würde, wenn sie nicht sofort durch Ammoniak gesättigt würde. Nachdem man abfiltrirt hat, übersättigt man stark mit Salzsäure. Die sich entwickelnde salpetrige Säure reducirt die Chromsäure zu Oxyd, man fällt unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln mit Ammoniak und wäscht drei bis viermal durch Decantation aus. Um das Oxyd indess ganz frei von Alkalisalzen zu erhalten, muss man es nochmals in viel überschüssiger Salzsäure lösen, nochmals mit Ammoniak fällen und auswaschen, bis das Waschwasser von fixen Bestandtheilen frei ist. Die Vortheile dieses Verfahrens fasst der Vf. so zusammen: Man kann in 6—7 Stunden die Bestimmung ausführen, das erhaltene Chromoxyd ist vollständig rein, und nebenbei können alle anderen Substanzen, die das Chrom in dem Mineral begleiten, bestimmt werden. (Chem. News **24**. 304. u. 305.)

Ueber Fucusol, von John Stenhouse. Gudkow hat (C.-Bl. 1870. 471) gefunden, dass man die furfurolgebende Substanz der Kleie durch stark verdünnte Schwefelsäure entziehen kann. Vf. hat sich nun überzeugt, dass, wenn man Seealgen mit einer ungefähr 3 procent. Schwefelsäure kocht, man eine Substanz erhält, die entsprechend der von Gudkow erhaltenen, beim Destilliren mit Schwefelsäure oder Salzsäure Fucusol giebt. Der Vf. hat seine früheren Beobachtungen über diese Substanz bestätigt gefunden und beschreibt folgende neue: Salzsaures Fucusanilin krystallisirt in prachtvollen purpurrothen Nadeln. Kocht man Fucusöl mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser längere Zeit, so bildet sich eine mit der Brenzschleimsäure gleich zusammengesetzte Säure, $C_5H_4O_3$, die der Vf. indess nur isomer mit der ersteren ansieht und daher als β-Brenzschleimsäure bezeichnet. Die neue Säure schmilzt bei 130°, während die aus Furfurol erhaltene bei 133° (Vf.) oder bei 134,3° (Schwanert) schmilzt. Sie krystallisirt aus wässerigen Lösungen in rhomboidalen Platten, während die gewöhnliche Brenzschleimsäure in flachen Nadeln krystallisirt. Das Silber-

salz der β-Säure, $C_5H_3AgO_3$, ist ebenfalls durch seine Krystallform von dem entsprechenden Salze der gewöhnlichen Säure unterschieden. (Chem. News **24.** 303.)

Ueber die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Codeïn in Gegenwart von Phosphor, von C. R. A. Wright. Erhitzt man Codeïn mit einem grossen Ueberschusse starker Jodwasserstoffsäure allein, so entsteht, wie der Vf. und andere Beobachter sich überzeugt haben, kein Jodmethyl. Fügt man indess gleichzeitig Phosphor hinzu, um die Ausscheidung von freiem Jod zu verhindern, so wird schon von 100° an Jodmethyl entwickelt und zwar in Mengen, die sehr nahe denen von der Gleichung $\Theta_{18}H_{21}N\Theta_3 + HJ = CH_3J + C_{17}H_{19}NO_3$ (Morphin) kommen. Letztere Base konnte indess bisher nicht isolirt werden, vielmehr waren die erhaltenen Endproducte wasserstoffreicher. Erhitzt man auf dem Wasserbade ein Gemisch von 10 Thln. Codein mit 30 bis 50 Thln. reiner Jodwasserstoffsäure von 1,7—1,75 spec. Gew. und 1 Thl. Phosphor, so beginnt sehr bald die Entwickelung von Jodmethyl, die Flüssigkeit wird auf einige Zeit braun durch ausgeschiedenes Jod, schliesslich minder farblos, gleichzeitig hört die Entwickelung von Jodmethyl auf. Wendet man bei dieser Reaction stärkere Temperaturen an, so beobachtet man dieselben Erscheinungen. Das Product variirt indess in seiner Zusammensetzung nach der Reactionstemperatur. Im ersten Fall, bei Anwendung des Wasserbades, scheint das Product die Zusammensetzung $\Theta_{68}H_{86}J_2N_4\Theta_{12},4HJ$ zu haben. Hält man die Temperatur auf 110—115°, so erhält man $\Theta_{68}H_{82}J_2N_4\Theta_{10},4GJ$, steigert man endlich auf 130° und darüber hinaus, so erhält man $\Theta_{68}H_{82}J_2N_4\Theta_6,4HJ$. Alle diese Substanzen sind, in feuchtem Zustande, farblose theerige Massen, trocken brüchig und wachsartig, sehr hygroskopisch, bei 100° nicht schmelzbar, in heissem Wasser löslich, wobei sie sich zersetzen. Im feuchten Zustande scheinen sie Sauerstoff zu absorbiren, wobei sie sich gelb färben. Um den ersten der drei genannten Körper zu erhalten, erhitzt man die angegebenen Verhältnisse Codeïn, Jodwasserstoff und Phosphor 3—4 Stunden auf dem Wasserbade, filtrirt den heissen Syrup durch ein Asbestfilter und setzt, wenn kalt, etwas Wasser hinzu. Hierdurch wird ein farbloser Theer gefällt, der sich bald zu einer harten brüchigen Masse absetzt. Dieselbe wird ausgewaschen, zwischen Fliesspapier ausgepresst und bei 100° getrocknet. Man kann auch das Rohproduct in mässig warmem Wasser lösen, mit Soda fällen, den Niederschlag mit Aether ausziehen, und die ätherischen Auszüge mit Jodwasserstoffsäure schütteln. Man erhält hierdurch eine Substanz, die der nach der ersten Methode erhaltenen vollkommen gleich ist. Die Analyse ergab die oben genannte Formel. Die Bildungsgleichung ist: $4(\Theta_{18}H_{21}N\Theta_3,HJ) + 14\,HJ = 4\,CH_3J + J_8 + C_{68}H_{86}J_2N_4O_{12},4\,HJ$. Versucht man aus diesem Salze die Base mit kohlensaurem Natron abzuscheiden, so erhält man neben Zersetzungsproducten nur geringe Mengen davon. Die beiden anderen Producte der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Codeïn bei Gegenwart von Phosphor werden auf ganz dieselbe Weise gereinigt wie die eben besprochene Verbindung. Sie bilden sich aus dieser nach den Gleichungen:

$$C_{68}H_{86}J_2N_4O_{12},4\,HJ = 2\,H_2O + C_{68}H_{82}J_2N_4O_{10},4\,HJ$$

und

$$C_{68}H_{82}J_2N_4O_{10},4\,HJ + 8\,HJ = J_8 + 4\,H_2O + C_{68}H_{82}J_2N_4O_6,4\,HJ.$$

Löst man eine der beiden ersten Verbindungen in einer grösseren Menge heissem Wasser, so erhält man beim Abkühlen weisse Flocken eines Jodwasserstoffsalzes einer neuen Base $C_{68}H_{80}N_4O_{10},4\,HJ$. Aus dieser Substanz fällt kohlensaures Natron eine gelblichweisse Substanz, die schnell dunkel und beinahe schwarz wird. Ihre Analyse ergab $C_{68}H_{80}N_4O_{15}$, also O_5 mehr als die Base in dem genannten Salze, wahrscheinlich weil diese rasch Sauerstoff aus der Luft aufnimmt. Es kann auch noch eine intermediäre Verbindung, $C_{68}H_{81}JN_4O_{10},4\,HJ$, erhalten werden. Behandelt man in gleicher Weise die dritte der ursprünglichen Verbindungen, $C_{68}H_{82}J_2N_4O_6,4\,HJ$, mit heissem Wasser, so erhält man $C_{68}H_{88}N_4O_{10},4\,HJ$, ein Körper, der sich indess schwieriger reinigen lässt. Die qualitativen Reactionen aller dieser Körper sind einander sehr ähnlich. Wie schon mitgetheilt, erhält man aus der Verbindung $C_{68}H_{86}J_2N_4O_{12},4\,HJ$ durch kohlensaures Natron die unzersetzte Base nur in geringen Mengen. Die Hauptproducte hierbei bestehen aus denselben Verbindungen, die bereits oben bei der Zersetzung durch grössere Mengen heissen Wassers erwähnt wurden. Bei nochmaliger Behandlung der letzteren mit starker Jodwasserstoffsäure entstehen noch complicirtere Producte. So entsteht aus $C_{68}H_{80}N_4O_{10},4\,HJ$ auf diese Weise $C_{68}H_{107}J_3N_4O_{22},4HJ$ nach der Gleichung $C_{68}H_{80}N_4O_{10},4HJ + 3\,HJ + 12\,H_2O = C_{68}H_{107}J_3N_4O_{22},4\,HJ$. (Chem. News **24.** 255 u. 267.)

Ueber Herreshoff's Methode der Chlorimetrie, von A. H. Massey. Vf. hat diese Methode (vgl. C.-Bl. 1871. 394) mit der Penot'schen verglichen und kommt zu dem Schluss, dass beide Verfahren gleich genaue Resultate geben. (Chem. News **24.** 271.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No. 14. **Chemisches Central-Blatt.** 3. April 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg., der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrganges ist $7^1/_3$ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

Horsin-Déon, Ueber die *Verbindungen des Zuckers mit Kalk.* Seit langer Zeit ist bekannt, dass eine hinreichend conc. Lösung von Calciumsaccharat beim Erwärmen sich trübt u. dreibasisches Calciumsaccharat ausscheidet. Ausserdem hat Péligot 1851 nachgewiesen, dass bei bestimmter Concentration die Lösung wie Eiweiss coagulirt, dass der Niederschlag beim Abkühlen wieder verschwindet und die Lösung nach völliger Abkühlung wieder klar und durchsichtig wird. Verschiedene Chemiker, zuletzt Boivin und Loiseau, haben diese Erscheinungen theoretisch zu erklären gesucht. Vf. ist durch einige neue Beobachtungen zu genauerem Studium veranlasst worden und hat folgende Resultate gefunden: 1. Trübt sich eine Lösung von Zuckerkalk bei 100° nicht, so kann die Abscheidung des dreibasischen Calciumsaccharates durch hinreichenden Wasserzusatz jedesmal hervorgerufen werden. 2. Setzt man zu einer durch Erwärmen sich trübenden Lösung einen Ueberschuss von Zucker, so erzeugt Temperaturerhöhung auf 100° keinen Niederschlag mehr. 3. Je mehr Kalk die Lösung enthält, desto grössere Neigung hat sie, bei 100° zu gerinnen; je weniger Kalk, desto concentrirter muss die Lösung sein, um Coagulation zu zeigen. 4. Das abgeschiedene Saccharat löst sich beim Erkalten wieder auf, wenn die Lösung hinreichend verdünnt ist. 5. Bei stärkerer Concentration löst sich der Niederschlag durch Erkalten nicht; erhöhter Wasserzusatz löst ihn nur sehr langsam, wohl aber Zuckerwasser. 6. Alle Kalksaccharate haben die Eigenthümlichkeit, sich in hinreichend conc. Lösung bei 100° zu trüben, bei mittlerer Dichte von etwa 10—11° B. klar zu werden und sich bei stärkerer Verdünnung wieder zu trüben. Bei grossem Kalküberschusse treten diese Erscheinungen nicht ein. Die Erklärung liegt in der Eigenthümlichkeit des dreibasischen Calciumsaccharats. In einer klaren kalten Zuckerkalklösung von beliebiger Zusammensetzung scheint Wärme die Verbindung des Kalkes mit der möglichst kleinen Zuckermenge zu begünstigen. Es bildet sich das dreibasische Saccharat, so dass aller Kalk in die Verbindung tritt und der überschüssige Zucker frei bleibt. Das dreibasische Saccharat ist in Zuckerwasser löslich, in kaltem mehr als in heissem; die Löslichkeit nimmt mit der Concentration zu. Deshalb muss 1. eine bei 100° sich nicht trübende Lösung durch Verdünnung mit Wasser einen Niederschlag geben. 2. Die Trübung durch Zuckerzusatz verschwinden. 3. Bei hinreichender Concentration und mässigem Zuckergehalte die ganze Lösung gerinnen. Je mehr Kalk die Flüssigkeit enthält, desto weniger dicht braucht sie zu sein, um zu gerinnen. (Lösungen von 171 Zucker und 29,6 resp. 35,0 Kalk zeigten 1,1502 resp. 1,0402 spec. Gew.) Zur Erklärung dieser Thatsachen haben Boivin und Loiseau die Präexistenz des dreibasischen Saccharats in dem Zuckerkalk angenommen; dagegen scheint dem Vf. die oben unter 5. angeführte Thatsache zu sprechen; hätte das dreibasische Saccharat präexistirt, so müsste es sich durch Erkalten wieder lösen. Es muss demnach in der Flüssigkeit eine Zersetzung eingetreten sein. Die vom Niederschlage abfiltrirte Lösung zeigt die Zusammensetzung des *einbasischen Saccharats* (171 Zucker mit 28 Kalk). Zuckerkalk von 171 Zucker

und 35 Kalk enthält auf 4 Aeq. Zucker 5 Aeq. Kalk. In der erwärmten Flüssigkeit würden 10 Aeq. Zucker mit 30 Aeq. Kalk verbunden, die übrigen 14 Aeq. frei sein. Nach dem Erkalten findet man im Niederschlage 3 Aeq. dreibasisches, in der Lösung 21 Aeq. monobasisches Saccharat. Sonach zerlegt sich eine auf 100° erwärmte Saccharatlösung mit hohem Kalkgehalte und von starker Concentration beim Erkalten in ein Gemenge von unlöslichem dreibasischen und von löslichem einbasischen Saccharat. Die Ausscheidung des dreibasischen Saccharats findet nur bei sehr concentrirten und bei sehr verdünnten Lösungen Statt; bei mittlerer Dichtigkeit nicht. Die Verbindung von 28 Kalk mit 201,5 Zucker gerinnt bei einer Dichte von 1,153, bleibt klar bei 1,077, gerinnt wieder bei 1,065; das Saccharat 28 Kalk mit 171 Zucker gerinnt bei 1,200, bleibt klar bei 1,080, gerinnt wieder bei 1,071. Untersuchungen über die Dichten, welche verschieden zusammengesetzte Zuckerkalklösungen haben müssen, um bei 100° zu gerinnen, gaben folgende Resultate:

Auf 28 Kalk:

Zucker	Dichtigkeit
171	1,071
201,5	1,065
232	1,060
262,5	1,055
293	1,050
323,5	1,0474
354	1,0460
384,5	1,0454

Bei zunehmendem Zuckergehalte nimmt also die zum Gerinnen der Lösung nöthige Dichtigkeit ab, aber nicht proportional dem Zuckergehalte. (Bull. Par. [N. S.] **16.** 26.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Schaefer, Ueber *Thiercellulose.* Dem Vf. ist es durch seine Untersuchungen gelungen, die Identität der Thiercellulose (für welche BERTHELOT den Namen *Tunicin* eingeführt hat) mit der Pflanzencellulose darzuthun. Er benutzte hauptsächlich Pyrosomen, einige Salpen und mehrere Exemplare von Phallusia mammillaris. Die Elementaranalyse der daraus dargestellten Substanz ergab 44,09 C, 6,30 H und 49,61 O, also Uebereinstimmung mit der Zusammensetzung der Kohlehydrate. Ausserdem ergab sich die Identität durch Uebereinstimmung der wesentlichsten Eigenschaften und Reactionen beider, nämlich: Die Annahme der violetblauen Farbe durch Jod, nach vorhergegangener Einwirkung von Schwefelsäure; die Löslichkeit in Kupferoxydammoniak und wiederum die Fällbarkeit aus dieser Lösung durch Säuren; die Veränderung dieser aus Kupferoxydammoniaklösung gefällten Thiercellulose nicht nur bezüglich des physikalischen, sondern auch theilweise chemischen Verhaltens (Löslichkeit in verdünnter Salzsäure), mit Beibehaltung des Verhaltens gegen Jod; die Umwandlung in gährungsfähigen Zucker durch längeres Einwirken der Schwefelsäure, die Verwandlung in einen Nitrokörper durch Einwirkung der rauchenden Salpetersäure, welches Product theils der Schiessbaumwolle, theils der Collodionwolle identisch ist. (Ann. Chem. Pharm. **160.** 312.)

Hilger, Ueber die Verbreitung von *Paralbumin in den serösen Transsudaten.* Diese Modification des Serumalbumins, ausgezeichnet durch die unvollständige Coagulation bei Zusatz kleiner Mengen von Essigsäure, wurde bisher nur als Bestandtheil hydropischer Ovarial-Cysten nachgewiesen. Zweimal hatte Vf. Gelegenheit, Ascites-Flüssigkeit zu untersuchen und beobachtete in beiden Fällen die Gegenwart von Paralbumin, und zwar so, dass kein Serumalbumin vorhanden und statt dessen nur Paralbumin in grossen Mengen abzuscheiden war. Die übrigen Bestandtheile der Ascitesflüssigkeiten boten Nichts gerade der Erwähnung werth. (Ann. Chem. Pharm. **160.** 338.)

Schaefer, Ueber das Vorkommen *chondrigener Substanz in den Tunicaten.* Die Mäntel der verschiedenen Thiere wurden einige Tage im Papin'schen Topfe ausgekocht. Die so erhaltene Lösung war nach dem Concentriren schwach opalisirend, konnte aber durch weiteres Abdampfen nicht zum Gelatiniren gebracht werden. Mit dieser Lösung wurden folgende Versuche angestellt: Eine Probe mit Essigsäure versetzt, trübte sich; durch Erwärmen wurde ein flockiger Niederschlag abgeschieden, der in überschüssiger Säure nicht, dagegen in Kaliacetat gelöst wurde. Basisches und neutrales Bleiacetat reagirten in gleicher Weise. Eine voluminöse Fällung entstand durch Alaunlösung, bei weiterem Zusatze des Fällungsmittels löslich. Dieser Niederschlag giebt mit dem Millon'schen Reagens die charakteristische Färbung der Proteïnkörper. Tanninlösung verursacht in der Lösung weder Trübung noch Fällung. Da der durch Alaunlösung erhaltene Niederschlag sich nach der Verbrennung sehr aschenreich erwies und demnach zur Elementaranalyse ungeeignet war, wurde zur Darstellung eines geeigneten Präparates folgender Weg eingeschlagen: Eine Anzahl Pyrosomen wurde zwei Tage lang mit sehr verdünnter Kalilauge

gekocht, die letztere nach dem Erkalten filtrirt und vorsichtig mit verdünnter Salzsäure bis zum geringen Vorwalten derselben versetzt. Hierdurch schied sich ein flockiger Niederschlag ab, der durch fortgesetzte Decantation durch verdünnte Säure, Wasser und Alkohol gereinigt wurde. Er hatte nach dem Trocknen dasselbe Aussehen wie die durch Alaunlösung gefällte und die durch Eindampfen der wässerigen Lösung erhaltene Substanz, er bildete auf der Glasschale, in der er getrocknet, einen braunen, in dünnen durchsichtigen Blättchen ablösbaren Ueberzug, in kaltem Wasser nicht, in kochendem schwer löslich. Letztere Lösung gab die charakteristische Reaction für Chondrin. Der Aschengehalt betrug 4,5 p. c. (während er in den nach obigem Wege dargestellten Präparaten 21, im günstigsten Falle 18,4 p. c. betrug). Zwei Stickstoffbestimmungen ergaben 14,07 und 14,88 p. c., welcher Gehalt dem des Chondrins entspricht; und da auch die oben angeführten charakteristischen Reactionen der wässerigen Lösung mit denen des Chondrins übereinstimmen, so ist die Anwesenheit des Chondrigens im Mantel der Tunicaten ausser Zweifel gestellt. Eine vollständige Elementaranalyse war aus Mangel an Material nicht möglich; Vf. beabsichtigt dieselbe mit neuem Material auszuführen und auch noch weitere Versuche, und besonders die Ueberführung des Chondrins in Chondroglykose mit genannten Proteïnkörpern vorzunehmen. (Ann. Chem. Pharm. **160.** 330.)

Hilger, Neues Vorkommen des *Inosits im Pflanzenreiche* und Ueberführung desselben in *Paramilchsäure*. Nachdem bereits Lindenborn 1867 die Gegenwart von Inosit im Weine angegeben, versuchte Vf., dem grössere Mengen frisch ausgepressten Traubensaftes zu Gebote standen, diese Angaben zu bestätigen. Es wurde Traubensaft von verschiedenen Traubensorten, wie Riesling, Oesterreicher, Junker, Gutedel etc. angewendet und folgende Methode zur Abscheidung gewählt. Der bis zur Hälfte conc. Saft wurde mit Bariumhydroxyd neutralisirt zu theilweiser Abscheidung der Säuren, das Filtrat wurde mit neutralem Bleiacetat ausgefällt und hierauf im Wasserbade zur Trockne verdampft, nachdem zuvor der Bleiüberschuss mit Schwefelwasserstoff entfernt war. Der trockne Rückstand, zu wiederholten Malen mit absolutem Alkohol ausgekocht, wurde in heissem Wasser gelöst, mit basischem Bleiacetat gefällt und der erhaltene Bleiniederschlag, in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die hieraus resultirte wässerige Lösung, fast frei von färbenden Substanzen, wurde conc. und mit einer Mischung von 10 Thln. Alkohol und 1 Thl. Aether so lange versetzt, bis eine Ausscheidung erfolgte. Nach 5—6 tägigem Stehen bei niederer Temperatur schieden sich nur schwach gefärbte krystallinische Massen aus, welche die bekannte Scherer'sche Inositprobe (Salpetersäure und Chlorcalcium bei Anwendung von Wärme) gaben. Schon die eigenthümliche Ausscheidung der Masse, in blumenkohlartig gruppirter Form, liess die Gegenwart von Inosit erkennen. Die so erhaltenen Ausscheidungen lieferten nach wiederholtem Auflösen und abermaligem Fällen mit oben genannter Mischung farblose Krystalle von Inosit, frei von anorganischer Substanz. Die Säfte mit mehr freier Säure (Riesling, auch einige Oesterreicherproben) lieferten verhältnissmässig mehr Inosit als die zuckerreichen Säfte. Vf. hält es nach diesen Resultaten für wahrscheinlich, dass auch in den Früchten der Familie der Pomaceen, Amygdaleen und Rosaceen Inosit zu finden sein wird. Es dürfte ferner von Interesse sein, zu untersuchen, ob in den übrigen Theilen von Vitis vinifera, Blättern, Zweigen etc., Inosit auftritt. Er beabsichtigt, Versuche nach dieser Richtung anzustellen. Nach Vohl soll Inosit, mit faulendem Käse in Berührung gebracht, sehr bald Milchsäure und Buttersäure liefern. Ob die hier auftretende Milchsäure die gewöhnliche oder Paramilchsäure sei, darüber liegen noch keine Angaben vor; deshalb schien dem Vf. dieser Gegenstand der Beachtung werth, zumal die Milchsäure normaler Bestandtheil des Muskelgewebes ist und schon die Vermuthung wiederholt ausgesprochen wurde, Milchsäure entstehe aus dem Inosit durch die *Muskelthätigkeit*. Vf. suchte diese Frage zu erörtern, indem er mässig conc. Lösungen von Inosit bei einer Temperatur von 20—26° C. mit faulendem Käse, seiner Fettsubstanz beraubt, 8 bis 14 Tage in Berührung liess. Sehr bald zeigte sich der intensive Geruch der Buttersäure, welche auch in dem Destillate neben Propionsäure nachgewiesen wurde. Die Isolirung der Milchsäure geschah nach bekannten Methoden und die Gegenwart derselben wurde durch die charakteristischen mikroskopischen Krystallformen der Zink- und Calciumsalze dargethan. Durch Bestimmung der Löslichkeitsverhältnisse u. des Krystallwassergehaltes des Zink-, Calcium- und Kupfersalzes wurde die Säure als Paramilchsäure erkannt. Jenen Salzen kommen folgende Formeln zu: $(\Theta_3H_5\Theta_3)_2Zn + 2H_2\Theta$, $(\Theta_3H_5\Theta_3)_2\Theta a + 4H_2\Theta$, $(\Theta_3H_5\Theta_3)_2\Theta u + 3H_2\Theta$. Die Paramilchsäure, welche auch als *Aethylenmilchsäure* zu betrachten ist (zum Unterschiede von der gewöhnlichen Aethylidenmilchsäure) liefert in Folge dessen bei der Oxydation Malonsäure, während die gewöhnliche Milchsäure in Ameisensäure und Essigsäure zerfällt:

$$\text{I.}\begin{cases}CO.HO\\ CH_2\\ CH_2.HO\end{cases} + 2O = \begin{cases}CO.HO\\ CH_2\\ CO.HO\end{cases} + H_2O$$

$$\text{II.}\begin{cases}CO.HO\\ CH.HO\\ CH_3\end{cases} + O = \begin{cases}CO.HO\\ H\end{cases} + \begin{cases}CO.HO\\ CH_3\end{cases}$$

Vf. versuchte schliesslich noch durch Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäurehydrat auf die reine Säure Malonsäure herzustellen, und es gelang in der That, die krystallinisch blättrigen Ausscheidungen der Malonsäure zu erhalten, welche man auch durch die Analyse des Silbersalzes, $C_3H_2Ag_2O_4$, identificirte. (Ann. Chem. Pharm. **160.** 333.)

7. Analytische Chemie.

H. Kolbe hat *Schlösings Methode der Trennung von Kali und Natron* (C.-Bl. 1871. 801) einer Prüfung unterworfen. Die Versuche, genau abgewogene Mengen von Chlorkalium und Chlornatrium nach Schlösing's Vorschrift als überchlorsaure Salze zu trennen, gaben wenig befriedigende Resultate. Es wurden jedesmal viel geringere Mengen überchlorsaures Kali erhalten, als sich aus der Quantität des angewandten Kalisalzes berechneten. Der Grund dieses Deficits liegt darin, dass überchlorsaures Kali durchaus nicht, wie Schlösing angiebt, in 36 procent. Alkohol unlöslich ist. Vielmehr fand Kolbe, dass 100 C.-C. dieses Alkohols bei 17° 0,53 Grm. davon aufzulösen vermögen. Selbst in 63 procent. Alkohol ist überchlorsaures Kali nicht unlöslich, 100 C.-C. desselben nehmen bei 17° 0,265 Grm. auf. Die Methode scheint daher unbrauchbar, wenn nicht etwa von Schlösing bei ihrer Beschreibung ein Hauptpunkt anzugeben versäumt worden ist, von dem das Gelingen der Operation wesentlich abhängt. (Journ. pr. Chem. [N. F.] **5.** 93.)

Hager, Nachweis des *Arsens* neben Schwefligsäure in der *Salzsäure* nach Vorschrift der Pharmakopöe für das deutsche Reich. Einige Stücke chemisch reinen Zinks werden in einem etwas langen Reagircylinder mit der Säure, welche mit einer zweifachen Menge destillirten Wassers verdünnt ist, übergossen, so dass der Cylinder ca. bis zu einem Zehntel gefüllt ist. In den oberen Theil des Cylinders schiebt man einen Bausch mit Bleiacetatlösung durchnässter Baumwolle und bedeckt das Gefäss mit Fliesspapier, welches mit Silbernitratlösung betropft ist. Nach einer halben Stunde der Gasentwickelung soll weder die Baumwolle noch das Papier geschwärzt sein. Im ersten Falle würde eine Verunreinigung der Salzsäure mit Schwefligsäure, im anderen Falle mit Arsenigsäure angedeutet werden. Es wird erklärlich sein, dass, wenn der Baumwollenpfropf nur an einer Stelle einen stecknadelweiten Durchgang lässt, dann auch, wenn nur Schwefligsäure die Verunreinigung ist, das Silberpapier eine Schwärzung erfahren muss. Andererseits wird in dem Falle, wo die Schwefligsäure die Arsenigsäure um ein Vielfaches überwiegt, der aus der Reduction der Schwefligsäure entstehende Schwefelwasserstoff eine Arsenwasserstoffbildung ganz zurückhalten, und es kann der Fall eintreten, dass der gut schliessende Baumwollenpfropf geschwärzt und das Papier mit Silbernitratlösung unverändert bleibt. Endlich kann bei völlig dicht schliessendem Baumwollenpfropfe eine Auseinanderreissung des Gefässes durch Wasserstoffgas stattfinden. Die von der Pharmakopöe angegebene Methode ist also eine wenig zuverlässige. Bei der Prüfung der Salzsäure auf einen Gehalt von Schwefligsäure und Arsenigsäure ist, wenn man bestimmte Resultate beabsichtigt, sowohl auf Schwefligsäure als auch auf Arsenigsäure in zwei parallelen Experimenten vorzugehen. Das erste Experiment besteht darin, dass man in einen 15—20 Centimtr. langen und circa 1,4 Ctmtr. weiten Reagircylinder die mit einem gleichen Vol. Wasser verdünnte 25 procent. Salzsäure giebt, so dass der Cylinder zu $^1/_{10}$—$^1/_8$ seines Rauminhaltes gefüllt ist, dann in die Salzsäure 1—2 erbsengrosse Stückchen chemisch reinen Zinks wirft und den Cylinder in eine schräge Lage gebracht, mit einem Korke locker schliesst, welcher zweimal parallel gespalten ist und in jeder Spalte einen Streifen Pergamentpapier eingeklemmt hält, von welchem der eine auf der nach aussen gewendeten Seite mit Silbernitratlösung, der andere ebenfalls auf der nach aussen gewendeten Seite mit Bleiessig befeuchtet oder betupft ist. Letzteres geschieht mittels eines Glasstabes oder mit dem Stopfen der entsprechenden Gefässe. Ist der Kork zu dicht schliessend, so macht man in seiner Länge mit dem Federmesser einen kleinen winkligen Ausschnitt, so dass ein Austritt des entwickelten Gases aus dem Cylinder nicht ganz gehindert ist. Da kleine Mengen Arsenwasserstoff Bleisalz nicht schwärzen, aber durch Schwefelwasserstoff leicht gebräunt oder geschwärzt wird, Arsenwasserstoff aber sowohl durch das eine wie das andere Gas geschwärzt wird, so ist das Ergebniss des Experimentes dem entsprechend. Wurde nur das Silberpapier geschwärzt, so ist die Salzsäure von Schwefligsäure frei, aber nicht von einer Verunreinigung mit Arsenigsäure. Das geschwärzte Silberpapier wird, wenn die Schwärzung durch Arsenwasserstoff verursacht wurde, durch Maceration in verdünnter Cyankaliumlösung nicht wieder farblos. Diese letztere Probe sei hier nur nebenbei erwähnt. Wurde das Bleipapier auch geschwärzt, so ist die Gegenwart von Schwefligsäure in der Salzsäure unzweifelhaft, es ist dann aber die Prüfung auf Arsenigsäure besonders auszuführen, und zwar verwandelt man durch Oxydation die Schwefligsäure in Schwefelsäure und wiederholt das Experiment als zweites in

gleicher Weise. Einfach ist es natürlich, beide Experimente zugleich anzustellen. Man giebt zur Ausführung des zweiten Experimentes zunächst ca. 5 C.-C. der verdünnten Salzsäure in den Reagircylinder und tröpfelt unter gelindem Schwenken desselben Kalihypermanganatlösung dazu, bis die Säure einen gelblichen oder bräunlichen Farbenton angenommen hat oder bis sie einen schwachen Chlorgeruch ausduftet. Dann verdünnt man mit einem gleichen Vol. Wasser, giebt einige erbsengrosse Zinkstückchen hinzu, setzt den Kork mit dem Blei- und Silberpapier auf und stellt ca. 15—30 Min. an einen schattigen oder dunklen Ort. Nach dieser Zeit wird man, war Arsenigsäure in der Salzsäure zugegen und die Schwefligsäure ganz in Schwefelsäure verwandelt, das Silberpapier geschwärzt finden. Das Bleipapier dient hier nur als Controle für die vollständige Beseitigung der Schwefligs. Bei diesem vorgezeichneten Verfahren ist das Resultat klar und evident und ein Irrthum ausgeschlossen. Das freie Chlor in der Flüssigkeit beeinträchtigt die Arsenwasserstoffbildung nicht und wird zunächst vom Zink gebunden. (Pharm. Centralh. **13.** 92.)

Duclaux, Ueber die *Bestimmung sehr kleiner Kupfermengen und die Gegenwart dieses Metalles in Cacao und Chocolade.* Kleine Kupfermengen werden am besten so bestimmt, dass man das Metall aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällt und es dann durch Zink in einer Platinschale metallisch ausscheidet; man erhält so einen fest anhaftenden, leicht zu waschenden und ohne Verlust zu wägenden Ueberzug. Nimmt man eine Reihe solcher Bestimmungen hintereinander vor, so ändert die Platinschale ihr Gewicht. Im Allgemeinen nimmt ihr Gewicht ab, meist langsam, zuweilen sehr schnell. Dasselbe nimmt ein wenig während der Präcipitation des Kupfers zu, geht auf das ursprüngliche Gewicht zurück, wenn man die Schale roth glüht und gleich wägt, vermehrt sich aber von Neuem ein wenig beim Stehen auf der Wage. Zur Erklärung der Erscheinung verband Vf. die Platinschale durch einen Platindraht mit einem Stücke reinem Zink und tauchte das Ganze in verdünnte reine Salzsäure. Vom Platin geht eine lebhafte Wasserstoffentwickelung aus, nach deren Beendigung das Gewicht vergrössert ist. Die Gewichtsvermehrung verschwindet nicht durch Waschen mit Alkohol, welches in Leitfäden der Analyse empfohlen wird; ebenso wenig durch Erwärmen auf 100°; erst durch Rothglühen stellt sich das frühere Gewicht wieder her, um nach einigem Stehen wiederum zuzunehmen. Die gesammte Gewichtsänderung kann bei einer Platinschale von 25 Grm. 3 Milligrm. überschreiten und so, wenn es sich um ähnlich grosse Kupfermengen handelt, zu grossen Irrthümern veranlassen. Beim Rothglühen traten zuweilen die allen Chemikern bekannten grauen Flecken hervor, aber sehr voluminös und so zerreiblich, dass sie die Finger wie Russ beschmutzen und bei der geringsten Reibung verschwinden. Vf. konnte in einem Falle 30 Milligrm. schwammiges Platin abwischen. Es muss demnach während der Wasserstoffentwickelung eine den von Graham entdeckten Verbindungen ähnliche zwischen Platin und Wasserstoff sich bilden, welche beim Rothglühen Platinschwamm zurücklässt, der immer geneigt bleibt, Gase oder Feuchtigkeit zu verdichten. Man vermeidet diese Fehlerquelle in folgender Weise: Nach Ausfällung des Kupfers und Waschen mit Alkohol erwärmt man die Schale im Luftbade auf 100°, lässt sie darin erkalten, trägt sie sodann in den Wagekasten und wägt eine Stunde nachher. Man löst dann das Kupfer durch einen Tropfen verdünnter Salpetersäure und wiederholt dieselben Operationen mit der reinen Schale. Die Gewichtsdifferenz liefert so genau als möglich das Gewicht des Kupfers. Vf. hat dieses Verfahren zur Kupferbestimmung in den Chocoladen angewendet, wo das Metall immer, aber in sehr kleinen Mengen, sich findet. Die Substanz wurde in einer Silberschale mit Hülfe eines Ofens ohne jeden kupfernen Bestandtheil eingeäschert. Der in Salzsäure unlösliche Theil der Asche besteht fast immer aus Kieselsäure oder eisenhaltiger Thonerde, in einem Falle aus sehr zierlichen Krystallen von Aluminium-Silicat. Die Cacaomandeln und -Schalen enthalten immer Kupfer, letztere aber mehr; die Kupferbestimmung kann demnach als Mittel gelten, um in einer Chocolade einen absichtlichen Zusatz von Cacaoschalen nachzuweisen. (Bull. Par. [N. F.] **16.** 33.)

Jean, *Schwefelnatrium als Löthrohrreagens.* Die Anwendung desselben beruht darauf, dass es mit Metallen in der Schmelzhitze klare Sulphosalze giebt oder opake Massen von verschiedener Färbung. Man schmilzt die zu untersuchende Substanz in der Reductionsflamme mit Borax zusammen, fügt Natriumpolysulphuret hinzu und erhitzt in der Reductionsflamme weiter. Eisen, Blei, Wismuth, Nickel, Kobalt, Palladium, Thallium, Silber, Kupfer, Uran etc. geben eine braune oder schwarze opake Masse; Zink eine weisse opake; Cadmium in der Hitze scharlachroth, in der Kälte gelb. Mangan schmutzig kastanienbraun; Gold und Platin eine klare, durchscheinende, mahagonifarbene Masse; Zinn eine durchscheinend gelbbräunliche Masse; Chrom giebt Grün; Arsen und Antimon geben eine farblose klare Masse; Vanadin und Iridium geben eine blutrothe Masse. (San Francisco Sc. **23.** 13; Berg- und Hüttenm.-Ztg. **30.** 414.)

8. Technische Chemie.

Metalloide.

Tellier, *Erzeugung von Kälte* und die *Fabrication von Eis* mittels *Methyläther*. Der Methyläther, welchen man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzgeist erhält, siedet bei gewöhnlichem Drucke schon bei 21° und kann deshalb bei gewöhnlicher Temperatur nur unter verstärktem Drucke flüssig erhalten werden. T. hält immer eine hinreichende Menge desselben in gusseisernen Gefässen, die einen Druck von 10 Atmosphären aushalten können, vorräthig. An jedem solchen Gefässe befindet sich ein kleiner Hahn, welcher so vorgerichtet und gedichtet ist, dass kein Methyläther entweichen kann. Wenn derselbe geöffnet wird, tritt Methyläther aus dem Gefässe heraus an die Luft; er verwandelt sich dabei augenblicklich in Dampf und absorbirt dabei eine grosse Wärme. Ein solches Gefäss mit Methyläther bildet hiernach ein ergiebiges Kältereservoir, und es ist, wenn man den verdampften Aether nicht wieder gewinnen will, sehr einfach, augenblicklich Eis zu bereiten; T. hat auch vorgeschlagen, diese Methode anzuwenden, wenn es sich darum handelt, z. B. für chirurgische Zwecke, schnell kleine Mengen von Eis zu beschaffen, und dasselbe auf andere Weise nicht zu erlangen ist. Bei der Fabrication von Eis und der industriellen Erzeugung niedriger Temperaturen muss man aber selbstverständlich den verdampften Methyläther verdichten, um ihn wiederholt benutzen zu können, und dies geschieht dadurch, dass man den Dampf einem starken Drucke aussetzt. Die Wirkung des Apparates beruht dann auf der beständigen Circulation derselben Masse von Methyläther, welche abwechselnd einfach durch Austritt aus einem Gefässe verdampft und durch Compression verdichtet wird. In ein hölzernes, mit einer Umhüllung von Stroh und Filz versehenes Gefäss bringt man eine Flüssigkeit, welche eine hinreichend niedrige Temperatur ertragen kann, ohne zu frieren; gewöhnlich benutzt man dazu eine Lösung von Chlorcalcium in Wasser. In dieser hölzernen Kufe ist eine Reihe von Röhren, umgeben von einem cylindrischen Mantel, angebracht. Mittels einer rotirenden Pumpe wird die Flüssigkeit aus der Kufe herausgezogen und durch die Röhren hindurch wieder in dieselbe hineingetrieben; es findet also eine beständige Circulation der Flüssigkeit statt, und dadurch wird in der Flüssigkeit, in welche die Formen mit dem Wasser, welches frieren soll, eingetaucht sind, allenthalben eine nahezu gleiche Temperatur unterhalten. Der in einem Gefässe von der Form eines stehenden Cylinders enthaltene Methyläther tritt in den Mantel, welcher die Röhren umgiebt, breitet sich als Dampf über die grosse Oberfläche der letzteren aus und entzieht ihnen Wärme, kühlt also die in ihnen circulirende Flüssigkeit ab. Eine von einer Maschine getriebene Pumpe zieht den Methylätherdampf aus dem anderen Ende des cylindrischen Mantels wieder heraus und treibt ihn wieder in den erwähnten stehenden Cylinder, wobei er sich wieder zur Flüssigkeit verdichtet; das Niveau des flüssigen Methyläthers in dem Cylinder wird in dieser Weise fast constant erhalten. Alle Röhren sind dicht mit schlechten Wärmeleitern überzogen, mit Ausnahme einiger Theile, welche mit aus der Feuchtigkeit der sie umgebenden Luft entstandenem Eise bedeckt bleiben und dazu dienen, dass die mit dem Betriebe des Apparates beauftragten Arbeiter um so leichter erkennen können, ob derselbe functionirt. Die Pumpe ist in einem doppelten Mantel eingeschlossen und in dem ringförmigen Raume um den Körper der Pumpe circulirt beständig ein Strom von kaltem Wasser, um die bei der Compression des Methylätherdampfes frei werdende Wärme aufzunehmen. Alle Vorsichtsmaassregeln sind getroffen, um das Entweichen von Dampf, welches sowohl einen Verlust bedingen, als auch wegen der Brennbarkeit des Dampfes gefährlich sein würde, zu verhüten. Alle Dichtungen sind aus Kautschuk hergestellt, da diese Substanz der Einwirkung des Methyläthers gut widersteht. Die Hähne haben Schraubenenden, welche in spitze Kegel auslaufen, und sitzen auf einer Bleiliderung. Der Pumpenkolben ist mit metallenen Liderungsringen versehen; die Liderung der Kolbenstange besteht aus 2 Ringen, zwischen denen beständig ein Oelstrom unterhalten wird. Das Oel fliesst aus einem Reservoir in einem gleichmässigen, dünnen Strahle in die Liderung, dringt dann in den Körper der Pumpe und geht mit dem Methyläther in die Gefässe. Der grössere Theil derselben wird nachher abgesondert, indem man die Mischung durch eine Seihvorrichtung gehen lässt; aber gleichwohl ist der Oelverbrauch sehr bedeutend. Die Temperatur der Chlorcalciumlösung wird auf —10° C erhalten. Das producirte Eis ist weiss, mit unregelmässiger Krystallisation. Um eine niedrige Temperatur für technische Zwecke hervorzubringen, lässt man die kalte Chlorcalciumlösung in dem abzukühlenden Raume circuliren, indem man sie abwechselnd immer wieder durch die Röhren der Kufe leitet, um sie wieder abzukühlen. T. hat auf diese Weise beim wärmsten Wetter die Temperatur auf —2° erhalten. Das Tellier'sche Verfahren wird bereits in vielen Industrien, wie in Brauereien, in Stearinkerzen-Fabriken, bei der Fabrication von Nitroglycerin, bei der Krystallisation von Salzen bei der Präservation von Fleisch angewendet. Besonders in letzterer Hinsicht hat T. sehr gute Erfolge erzielt. Das Verfahren zum Präserviren des Fleisches, welches er anwendet,

ist in Engineering nur ganz kurz und undeutlich beschrieben; er wendet aber darnach nicht blos Kälte an, sondern stellt auch ein Vacuum her. T. beschäftigt sich jetzt mit dem Project, in Australien nach seinem Verfahren fabrikmässig Fleisch zu präserviren und dasselbe dann mit auf Kühlmaschinen versehenen Schiffen nach Europa zu importiren. (Engineering, 1871. 179; Pol. Journ. 1872. 38.)

W. Weldon, *Chlorfabrication im Grossen.* Die neue Form des Processes (C.-Bl. 1871. 519) liefert in practischer Weise alles in dem zu zersetzenden Kochsalz enthaltene Chlor, welches ungefähr einer Tonne Chlorkalk auf je 14 Centner Kochsalz entspricht, im freien Zustande. So viel von diesem Chlor, als hinreichend ist, um eine Tonne Chlorkalk auf je ungefähr 30 Tonnen Kochsalz zu liefern, erhält man ganz unverdünnt, so dass es zur Fabrication von Chlorkalk in den jetzt gebräuchlichen Kammern benutzt werden kann. Dieser Theil des Chlors wird in den gewöhnlichen Blasen entwickelt und ist genau in demselben Zustande, wie das durch den frühern Process producirte oder wie das mittels Braunstein entwickelte Chlor. Der übrige Theil des Chlors ist verdünnt, aber nicht mehr, als das durch irgend einen Process, der nur verdünntes Chlor liefert, producirte Chlor, und frei von Kohlensäure; das einzige Verdünnungsmittel ist nämlich Stickstoffgas. Der Process wird in seiner neuen Gestalt ohne Gebläse und ohne Maschinerie irgend welcher Art mittels Vorrichtungen, welche in jeder Sodafabrik schon in Anwendung sind, ausgeführt; das einzige dabei angewendete Ding, welches irgend welche „bewegende Theile" hat, ist eine gewöhnliche Laugenpumpe (liquor pump). (Polyt. C.-Bl. 1872. 200.)

Metallurgie.

Russel, *Feuerschirm mit Wasserkühlung für Puddelöfen.* Auf Forest Vale Ironworks zu Cinderford in Gloucestershire bedecken zwei Schirme die Ofenfront des Puddelofens auf jeder Seite der Arbeitsthür, während ein mittlerer Schirm nahezu die Arbeitsthür bedeckt, wobei die Arbeitsöffnung frei bleibt. Die äusseren Schirme sind mittels Haken an dem oberen Theile der Ofenfront befestigt, dagegen wird der mittlere Schirm durch ein Gegengewicht abbalancirt, damit die Arbeitsöffnung beim Aufziehen der Luppe offen bleibt, und sich dann bequem wieder schliessen lässt. Gegen die Schirme werden Wasserstrahlen gespritzt. Das Wasser läuft an denselben herunter und wird durch Tröge abgeleitet. Durch die Schirme wird der Arbeiter geschont und dem Werksbesitzer Eisen und Brennmaterial erspart. (Polyt. Journ. **203.** 96.)

Henry Letaud, Urtheile englischer Eisenhüttenleute über ihre Concurrenten im Auslande. (B. u. Hüttenm. Z. **31.** 81.)

Siemens' *Gebläsesystem* beruht darauf, dass irgend ein elastisches Fluidum, z. B. Dampf, durch enge Oeffnungen in eine convergirende Röhre einströmt, hier mit der angesaugten Luft sich vermischt und nachher durch eine allmälig sich erweiternde Leitung verdichtet in's Sammelgefäss gelangt. (Polyt. Journ. **203.** 10.)

Akins, *Röstöfen.* Der oben geschlossene Schacht, dieses Ofens, welcher eine Modification des Stetefeldt'schen Röstofens ist, hat oben seitlich einen Trichter zur Aufnahme des zerkleinerten Erzes, welches durch einen Ventilator, der einen Luftstrom gegen die Spitze des Trichters bläst, in feiner Vertheilung in den Schacht geschafft wird. Eine Feuerung in etwa $^{2}/_{3}$ Höhe erhitzt den Schacht. Das darin röstende Erz fällt auf einen auf der Sohle des Schachtes angebrachten Kippherd, der auf einer horizontalen Axe, welche durch seine Mitte geht, sich neigen lässt. Es wird auf diesem Herde das Erz durch eine seitliche Feuerung oberhalb desselben noch weiter geröstet und, sobald die Röstung vollendet ist, durch Umkippen des Herdes mittels eines aussen angebrachten Hebels in einen Raum unter dem Herde entleert, und dieser dann wieder aufgekippt. Damit der Flugstaub noch weiter fortgeröstet werden kann, leitet man denselben zunächst durch einen mit noch mehreren solchen Kippherden und auch einer besonderen Feuerung versehenen Canal, von da über eine Scheidewand weg in eine Rauchfangkammer und dann in die Esse. (San Francisco Sc. **23.** 8; B.- u. Hüttenm. Z. **30.** 443.)

G. Küstel, Anwendung des *Schwefels beim Rösten der Silbererze* in dem Stetefeldt-Ofen. In jenen Zeiten, wo die Röstung der Silbererze zu Freiberg behufs der Fass-Amalgamation noch im Gange war, wurden höchst sorgfältige Versuche darüber angestellt, welcher Schwefelgehalt in den Erzen vorhanden sein müsse, um so viel Schwefelsäure zu bilden, als nöthig, die erforderliche Quantität Kochsalz zu ersetzen und das höchste Silberausbringen auf vortheilhaftestem Wege zu erlangen. Der erforderliche Bedarf an Schwefel oder Schwefeleisen wurde endlich dahin festgestellt, dass nicht weniger als 25 p. c. nothwendig seien, was 265 Pfund Schwefel auf eine Tonne Erz ausmacht. Im Falle das Erz nicht Schwefelkies genug enthält, um der erforderlichen Quantität Schwefel zu entsprechen, ist davon noch das Fehlende hinzuzusetzen. Da aber der Schwefelkies nicht überall zu geringem Preise erlangt werden konnte, so wurden Versuche angestellt, ein Substitut aufzufinden, welches hinreichend Schwefel oder Schwefelsäure enthält. Die wohlfeilste Substanz wurde in dem Eisenvitriol aufgefunden, von welchem 50 Pfd. zu einer Tonne Erz nöthig er-

achtet wurden, nachdem 41,79 p. c. Wasser durch vorläufige Calcination daraus ausgetrieben waren; diese 50 Pfd. enthielten 26½ Pfd. Schwefelsäure. Es wurde ermittelt, dass die directe Anwendung von Schwefel in den Reverberir-Röstöfen nicht zweckmässig ist. Wenn das Erz vor dem Laden des Ofens damit gemischt wird, brennt der Schwefel schon bei einer Temperatur, welche zu niedrig ist, um schwefelsaure Salze zu bilden und ist dieses doch die erste unumgängliche Bedingung für die in dem Reverberirofen zu behandelnden Silbererze. Diese Zeit und Brennmaterial consumirende Bedingung fällt aber beim Stetefeldt-Ofen hinweg, weil dieser auf besonderem Wege die Erztheilchen mit der Hitze und dem Gase in Berührung bringt. Die gebildete schweflige Säure, von Schwefelmetallen (oder aus irgend einer anderen Quelle) herrührend, wird, wenn sie mit Erztheilchen und Sauerstoff in Berührung kommt, dann zu Schwefelsäure und wirkt direct auf das Salz ein. Es ist nicht unwesentlich, ob diese schweflige Säure innerhalb oder ausserhalb des Ofens erzeugt wird; es scheint bei weitem vortheilhafter zu sein, dieses Gas ausserhalb des Ofens zu produciren und dasselbe dem Ofen unter den Feuerungsstätten zuzuführen, wobei es ganz vollständig zur Ausnutzung kommt, indem es beim Aufsteigen durch die niederfallenden Partien des glühenden Erzes zieht. Wie gross die Verschwendung an Schwefel ist, welche in den gewöhnlichen Reverberiröfen stattfindet, kann aus dem hohen Bedarfe von 265 Pfd. zu einer Tonne Erz ersehen werden. Silberhaltige Arsenikkiese, die keinen Schwefel enthalten, können beim Rösten nicht ohne schwefelsaures Eisenoxydul chlorirt werden. Der Stetefeldt-Ofen lässt eine höchst ökonomische Anwendung des Schwefels zu. Dieses chemische Agens ist bei Weitem das billigste (etwa vier Unzen per Pfund), indem es den höchsten Schwefelgehalt hat und die vollkommenste Verzehrung desselben im Ofen, also den geringsten Procentsatz beim Gebrauche zulässt. Es ist dies wichtig bei Carbonaten und Chloriden; die letzteren enthalten zuweilen etwas, wenn auch nur einen geringen Procentsatz, von Chlorsilber, zuweilen aber auch gar nichts; ebenso bei Stedefeldtit und ähnlichen Erzen. Erze, welche kein anderes Schwefelmetall enthalten als einen kleinen Theil Schwefelblei, liefern wenig Schwefel, da der grösste Theil sich in schwefelsaures Bleioxyd umwandelt und in diesem Zustande verbleibt. Bei Anwendung von Eisenvitriol fand der Verfasser, dass eine gewisse Classe von Erzen, „Chlorid-Erze" genannt, nicht höher chlorirt werden konnten, als 70—72 p. c., dass sie aber beim Zusatz eines halben p. c. Schwefel bis zu 85½ p. c. gebracht wurden. Bei Behandlung eines Erzes, welches Bleiglanz enthielt, erlangte man mit Hülfe des Schwefels 7 p. c. Silberchlorid mehr. Durch Zusatz von Schwefel beim Zerkleinern des Erzes dürfte zwar derselbe Erfolg zu erwarten sein, als wenn schweflige Säure in den Feuerungsraum eingeführt wird, doch treten dabei mehrere Hindernisse in den Weg, und nach Allem scheint doch der Vortheil auf Seite des letzteren Verfahrens zu liegen. Die schweflige Säure erreicht das Gewölbe des Ofens nicht, und ein starker Geruch nach Chlor ist bemerkbar, sobald erstere in den Ofen tritt. Ein leichter Weg den Schwefel temporär anzuwenden, bietet sich durch die Eintragsthür im Ofen selbst dar. Er kann auf einem feuerfesten Steine, der in seiner Aushöhlung ein oder zwei Pfund Schwefel aufnehmen kann, bei der Feuerbrücke placirt oder in einem Graphittiegel von 50 Pfund Fassungsraum ausserhalb des Ofens gethan werden. Aus diesem gelangt durch eine Röhre die schweflige Säure vom verbrennenden Schwefel in den Ofen, was vorzuziehen ist. (San Francisco Sc. **23.** 13; B.- u. Hüttenm. Z. **31.** 25.)

Wedding, Neuerungen beim *Unterharzer Hüttenbetriebe*. 1. *Bleierzarbeit*. Beim Rösten der Bleierze statt in freien Haufen in Kilns lässt sich zwar die schweflige Säure zur Schwefelsäurebereitung nutzbar machen, aber man erhält weniger schwefelsaures Zinkoxyd für die Zinkvitrioldarstellung und mehr Erzklein. Die Zinkvitriolbildung sucht man durch Besprengen des Röstgutes aus den Kilns mit verdünnter Schwefelsäure und Verwitternlassen im Freien zu begünstigen. Das Verschmelzen melirter Erze im 4förmigen Ofen von 3,92 M. Höhe, 0,94 M. Weite unten und 1,25 M. Weite oben liess zwar ein Mehrausbringen an Blei und Kupfer, ohne Ersparung von Brennmaterial und Arbeitslöhnen, zu, führte aber zu reichlicher Eisensäurebildung, am wenigsten noch, wenn man statt Oberharzer Schlacken den bei Ocker vorkommenden Hüttenberger Grand, Granitguss mit kleinen Geröllen von Grauwacke, Thon und Kieselschiefer, Grünstein und Kalk zuschlug. — 2. *Werkbleientsilberung mittels Zinks und Wasserdampfes*. Die reineren Juliushütter Werkbleie zeigten die geringsten Abweichungen gegen die oberharzischen Schliechwerke, während die aus melirten Erzen erhaltenen mehr abweichen in ihrem Verhalten. Bei Erfolg von weit mehr Abzügen brachte man weniger Handelsblei unmittelbar aus der Entsilberung aus, als aus Oberharzer Werkbleien, von letzteren nämlich 80 p. c., von Juliushütte dagegen 9 p. c., von Sophienhütte 19 und von Okerhütte 46 p. c. weniger. Der grössere Erfolg an silberfreien Oxyden erklärt sich durch den grösseren Zinkgehalt der Werkbleie. Zwar lassen sich die Unterharzer Werke durch Zink entsilbern, aber der Wismuthgehalt lässt sich dabei nicht entfernen und es erfolgt in Folge dessen ein krystallinisches, hartes, leichtschmelzigeres wismuthhaltiges Blei. Im Vergleich zu raffinirtem Harzblei (a) hatte Blei aus Juliushütter Werkblei (b) und aus melirten Erzen (c) nachstehende Zusammensetzung:

	a	b	c
Wismuth	0,007531	0,118031	[illegible]
Kupfer	0,001243	Spr.	0,000279
Antimon	0,004890	0,005149	0,002872
Eisen	0,001408	0,003505	0,002877
Zink	0,000257	0,000275	0,000573
Silber	0,000500	0,000700	0,000250.

Während durch Zink und Wasserdampf das Wismuth nicht zu entfernen ist, so lässt sich der Wismuthgehalt beim Abtreiben grossentheils in der letzten Glätte concentriren und daraus gewinnen. Während demnach erstere Entsilberung wenig Aussicht auf günstigen Erfolg hat, so ist beim Abtreiben der Unterharzer Werke dadurch eine Verbesserung erreicht, dass man dieselben vorher einer Saigerung unterwirft, wodurch die Zeit des Abtreibens sich wesentlich abkürzt und die verkäuflichen Producte reiner werden. — 3. *Kupferarbeit.* Beim Verschmelzen der gerösteten Kupferze im 4förmigen Ofen erfolgten viel Eisensauen bei nur 13tägigen Campagnen, weshalb man damit umgeht, einen nassen Chlorationsprocess nach englischem Muster einzuführen. Beim Granuliren des Kupfers wendet man statt Wasser Steinkohlen an und zwar braucht man unter bedeutender Kostenersparung auf 100 Kil. Schwarzkupfer 38 Kil. Steinkohlen. — 4. *Schwefelsäurefabrik.* Der Arsengehalt der Säure wird in einem Gerstenhöfer'schen Thurme von 7,5 M. Höhe und 1,6 M. Weite entfernt. Die Säure tropft über dreieckige, mit Blei überkleidete Holzstäbe terrassenförmig herab und es tritt ihr ein Strom von Schwefelwasserstoff entgegen. Durch Herstellung eines Gay-Lussac'schen Apparates wird bedeutend an Salpeter gespart. (B.- u. Hüttenm. Z. **31.** 97.)

Conr. Blömeke, Skizzen aus *Blei- und Blendeaufbereitungen* (Fortsetzung): Zwei Trommelapparate für Grubenklein in der Aufbereitungsanstalt Silberau bei Ems. (Berg- u. Hüttenm. Z. **31.** 101.)

Funk, die *Georg- und Marienhütte bei Osnabrück.* Ausführliche Beschreibung derselben nebst Detailzeichnungen. (Z. d. Hann. Archit.- u. Ingen.-Ver. **22.** 3. u. 4.)

Wedding, Neuerungen beim *Oberharzer Hüttenbetriebe:* Ofenconstructionen (Raschettöfen, Vierförmige Rundöfen, freistehender 8förmiger Pilz'scher Ofen) zum Bleierzschmelzen; Entsilberung des Werkbleies mit Zink; Kupferhüttenbetrieb. (Berg- und Hüttenm. Z. **31.** 83.)

Email für kupferne Kochgefässe. 12 Th. weisser Flussspath, 12 Th. ungebrannter Gyps und 1 Th. Borax werden fein gepulvert, innig gemischt und in einem Tiegel geschmolzen, die geschmolzene Masse alsdann ausgegossen und nach dem Erkalten mit Wasser zu einer teigartigen Farbe verrieben. Mittels eines Pinsels streicht man das kupferne Gefäss im Innern an und bringt es in mässige Wärme, so dass die Masse gleichförmig austrocknet. Ist dies geschehen, dann erhitzt man die Gefässe so stark, dass die aufgetragene Masse in Fluss geräth. Nach dem Erkalten erhält man ein weisses undurchsichtiges Email, welches sehr fest anhaftet, bei gewöhnlichem Stosse und Schlage nicht abspringt und das Kupfer gegen Pflanzensäuren schützt. (Polyt. Notizbl. **27.** 80.)

Zuckerfabrication. — Gährungsproducte.

E. Piedboeuf und **F. Hurtzig,** Vorrichtung zur *Fabrication von Zucker in Broden.* Der Zweck der neuen Erfindung ist, das bisherige langwierige Verfahren der Bereitung von Melis und Raffinade in Hutform durch ein rasches, billigeres, sowohl für die Rohzuckerfabriken, als für die Raffinerien anwendbares Verfahren zu ersetzen. Dieses Verfahren besteht darin, den aus der Centrifugalmaschine gewonnenen gedeckten rohen oder raffinirten Zucker sofort in feste Brodform zu bringen, und wird unter Anwendung einer Presse, welche im Stande ist, einen Druck von etwa 60 Pfd. auf den Quadratzoll hervorzubringen, ausgeführt. (Bayr. Ind.- u. Gewerbebl. 1871. 278; Polyt. C.-Bl. 1872. 179.)

Neubecker und **Hinkel** haben einen *neuen Vormaisch-Apparat* construirt, dessen Eigenthümlichkeiten darin bestehen: 1. dass ohne jede Anwendung von Hand- oder Maschinenarbeit das Malz mit Wasser von jeder Temperatur teigartig hergestellt werden kann, noch bevor es in die Maischbütte gelangt, und zwar zu einer sehr innig vermischten, gleichmässigen Masse ohne alle kleisterige Klumpen, dass somit die Ausbeutung des Zuckergehaltes vollkommen ist; 2. dass mittels des Apparates in ca. 20 Min. auch jedes Quantum je nach der Grösse des Apparates gemaischt werden kann. Die Herstellung der Würze wird weniger Zeit in Anspruch nehmen, als nach dem seitherigen Verfahren, also Zeit- und Heizmaterial-Ersparniss herbeiführen; 3. dass dicker gemaischt wird und also mehr Wasser zum Nachguss übrig bleibt; 4. werden die Träber besser ausgezogen, so dass bei Bearbeitung eines gleichen Quantums Malz die davon erzeugte Würze bedeutend gehaltreicher wird; 5. der Apparat macht alle üblichen Maischmaschinen überflüssig; die selbstthätige Wirkungsweise des Apparates ersetzt die mechanische Arbeit in der Maischbütte. 6. Der Apparat arbeitet mit solcher Sicherheit, dass auch bei weniger Vorsicht stets ein gutes Resultat erzielt wird. (Bayr. Ind.- u. Gewerbebl. 1871. 310; Polyt. C.-Bl. 1872. 178.)

Färberei.

F. Springmühl, Ueber *selbstentzündliche beschwerte Seide.* Vor einiger Zeit kamen nach Zeitungsberichten aus Frankreich grosse Mengen beschwerter Seide, welche sich im Waggon entzündet haben und verbrannt sein sollten. Einige Versuche bewiesen, dass diese Beschwerung wohl nur durch *pikrinsaures Blei* habe stattfinden können, da dieses sowohl als Farbstoff, wie auch zugleich als Beschwerungsmittel fungiren kann, und in der That kann sich Seide, mit pikrinsaurem Blei gefärbt, von selbst entzünden. Man kann ohne Beize mit diesem Farbstoff die Seide orangegelb färben und andere Farben durch Ueberfärben mit Blau etc. leicht erzeugen. Inwiefern das pikrinsaure Blei zum Schaden des Publicums zugleich als Beschwerungsmittel dient, ist leicht einzusehen. Je mehr der Farbstoff der Seide imprägnirt ist, um so entzündlicher ist sie auch. Eine Explosion ist selbstverständlich niemals zu befürchten, da die Menge des explosiven Körpers im Verhältniss zu der schwerverbrennlichen dichten Seide doch stets ziemlich gering ist. Entzündet man die mit pikrinsaurem Blei gefärbte Seide, so brennt sie manchmal mit Flammen, manchmal lebhaft glimmend sehr schnell und hinterlässt viel Asche. Durch Reiben an Steinen gelang es dem Vf. oftmals die Seide von selbst zu entzünden, worauf sie von selbst nicht wieder erlischt, sondern unter Knistern verglimmt. (Must.-Z 21, 25.)

M. Reimann bemerkt hierzu, dass eine solche Beschwerung niemals vorkomme. Ihm seien wohl alle Methoden der Beschwerung bekannt. Es sei doch gar nicht anzunehmen, dass dieselbe irgend einen Erfolg hätte, da die Farbe gewaltig dabei leiden würde. Das Selbstentzünden beschwerter schwarzer Seide, welches allerdings häufig beobachtet sei, erfolge durch die Flächenanziehung der Seide, welche wegen der in ihr aufgeschichteten Niederschläge ausserordentlich viel Oberfläche darbiete, zugleich bei Gegenwart einer gewissen Menge von Oel. Die Beobachtung der Selbstentzündlichkeit der Seide wurde vor Jahren zuerst in der Seiden-Conditionniranstalt von Paris gemacht; auch seien viele Fälle constatirt, wo beschwerte Seide, in Paketen eingebunden, sich von selbst entzündet hätte. (D. Ind.-Z. 1872, 68.)

F. Springmühl entgegnet hierauf, da in der That *Beschwerung* mit *pikrinsaurem Blei* vorkomme und vorgekommen sei, so dürfte obige Notiz von selbst erledigt sein. Es habe also Reimann, obwohl er, wie er sage, alle Methoden zur Beschwerung kenne, diese doch noch nicht gekannt und er dürfe wohl nicht apodiktisch aussprechen, dass Pikrinsäure niemals hierzu angewendet werde. Die Erklärung, die Selbstentzündung habe andere Gründe, sei durchaus nicht unbekannt. Da aber pikrinsaures Blei in nicht unbedeutenden Mengen fabricirt werde und in Färbereien zu besagtem Zwecke Anwendung gefunden habe, so genüge ein Hinweis auf die erste Mittheilung des Vf. (Must.-Z. 21. 72.)

John Lightfood, Ueber das *Anilinschwarz.* Bis auf die Gegenwart hat man im Allgemeinen angenommen, dass das Kupfer unter irgend welcher Form für die Entwickelung des Anilinschwarz unentbehrlich sei. Die Versuche Rosenstiehl's u. Lauth's haben gezeigt, dass Spuren von Kupfer genügen zur Entwickelung von Schwarz; aber dies Metall schien unerlässlich dabei zu sein. Spätere Versuche von Lauth ergaben, dass das Vanadium das Kupfer an Einwirkung noch übertrifft, dass dagegen alle übrigen Metalle ohne Einwirkung auf die Entwickelung des Schwarz sind. Lightfood stellte ebenfalls Versuche nach dieser Richtung an. Er benutzte als Farbe eine Mischung von basisch-salzsaurem Anilin und Chlorammonium mit Stärke als Verdickungsmittel und legte auf das gedruckte Stück Kattun ein Goldstück und ein Silberstück in gut gereinigtem Zustande. Nach 15 Min. wurde der Stoff 12 Stunden lang oxydirt und es war kein Contact der zwei Geldstücke sichtbar. Die beiden Geldstücke wurden indessen in einen Geldbeutel gethan und mit anderen Münzen umgeschüttelt und darauf von Neuem auf die Aufdrucke gelegt. Nun brachte das Goldstück einen dunkelgrauen Fleck hervor und die Silbermünze einen fast schwarzen. Ja, die Action des Kupfers ist so bedeutend, dass, wenn man ein Kupferstück über eine wie oben präparirte Zeugfläche rollen lässt, davon die Spuren später sichtbar werden. Ein Versuch des Morgan Brown constatirt, dass ein Kupferstück, bedeckt mit einem Zinkstück, selbst nach $^1/_2$ Stunde Contact keine Einwirkung auf das Anilinpräparat ausübte. Ebenso neutralisiren Zinn, Blei, Wismuth die Einwirkung des Kupfers. (Muster-Z. 21. 71.)

Statistisches.

Turley, *Schwedens Montan-Production* in den Jahren 1865—1870. I. Eisensteine; II. See- und Sumpferz; III. Roheisen; IV. Hohofenguss; V. Gusswaaren; VI. Stabeisen; VII. Manufacturstahl; VIII. Gold; IX. Silber; X. Kupfer; XI. Nickelkupfer; XII. Nickelstein; XIII. Messing; XIV. Kupfer, bearbeitet; XV. andere Gusswaaren; XVI. Blei; XVII. Zinkerz; XVIII. Kobalterze; XIX. Braunstein; XX. Schwefel; XXI. Eisenvitriol; XXII. do. XXIII. Kupfervitriol; XXIV. Rothfarbe; XXV. do. XXVI. Alaun; XXVII. Graphit; XXVIII. Porphyr (Werth schwedische Thlr); XXIX. Marmor; XXX. Steinkohlen.

		1865.	1866.	1867.	1868.	1869.	1870.
I.	Ctr.	11,681,729	11,366,078	11,401,831	12,594,439	13,920,634	14,508,278
II.	„	477,602	191,910	418,436	254,175	147,215	323,436
III.	„	5,205,472	5,285,783	5,838,523	6,076,567	6,699,028	6,895,794
IV.	„	125,797	129,087	126,009	112,661	173,494	169,716
V.	„	196,915	202,349	181,751	197,611	226,013	267,329
VI.	„	3,491,940	3,923,985	4,010,369	4,046,826	4,225,638	4,559,331
VII.	„	639,729	549,353	537,916	604,848	751,297	776,238
VIII.	Pfd.	35,5034	10,2162	20,3100	20,9758	21,3479	23,9637
IX.	„	2681,8225	2487,38	2691,15	3055,0924	2907,0997	2800.9750
X.	Ctr.	43532,00	44833,56	46922,11	48261,68	51774,25	43852,67
XI	„	449,97	599,34	689,53	538,97	114,38	452,93
XII.	„	1493,6	1485,3	1713,8	1585,6	5302,3	5279,0
XIII.	„	2504,9	3286.6	2311,2	2320,0	3220,8	2616,0
XIV.	„	5176,5	5073,4	4180,2	5555,5	4995,0	6422,9
XV.	„	—	—	—	756,4	1115,5	907,3
XVI.	„	11272,6	6787,1	9646,2	9249,4	12075,1	8802,3
XVII.	„	610,464	490,300	442,048	560,640	746,714	662,138
XVIII.	Pfd.	1400	1200	1615	1055	1265	609
XIX.	Ctr.	6000	8500	4370	7865	12872	16488
XX.	„	9931,4	10536,4	9828,4	10411,4	11004,4	11121,1
XXI.	„	3849,3	3034,2	3264,0	1696,9	774,4	2187,6
XXII.	Ton.	2000	2000	1950	2300	1040	2070
XXIII.	Ctr.	1763,7	1266,6	2263,6	2184,4	2345,3	3072
XXIV.	„	2938	15,958	12,710	14,086	19,285	18,964
XXV.	Ton.	7742	2486	2606	680	—	50,5
XXVI.	„	5525	5575	5244	5644	9760	5338
XXVII.	Ctr.	251	351,5	—	1339	320	900,1
XXVIII.	Thlr.	5700	3000	—	—	700	—
XXIX.	„	22,302	24,946	13,305	6,007	4200	5000
XXX.	Cubikf.	1,618,136	1,670,186	1,702,606	2,129,124	2,242,795	1,754,083

In dieser Periode hat sich erhöht: Die Eisenerzgewinnung um 22 p. c., die Roheisenerzeugung um 32 p. c und die Stabeisenproduction um 30 p. c. (Berg- und Hüttenm.-Ztg. 31. 105.)

Kohlen- und Eisenproduction Oesterreichs und Ungarns in den Jahren 1869 und 1870.

	1869.	1870.
Steinkohle	62,064188 W. Ctr.	67,118263 W. Ctr.
Braunkohle	55,939050 „	61,688848 „
Eisenerze	12,286664 „	14,913407 „
Frischroheisen	4,389729 „	4,305391 „
Gussroheisen	575815 „	719436 „

Der Gesammtwerth betrug:

Bergwerksproduction	24,970300 fl.	29,544702 fl.
Hüttenproduction	23,730507 fl.	24,954497 fl.

(Berg- und Hüttenm.-Ztg. 31. 107.)

Ueber die Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungstemperatur der Fette,

von

Fr. Rüdorff.

Vf. hat früher (C.-Bl. 1871. 187) seine Ansicht über die Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungstemperatur der Fette und ähnlicher Substanzen mitgetheilt. Ein Aufsatz von Wimmel über dasselbe Thema (C.-Bl. 1871. 305) giebt ihm Veranlassung auf diesen Gegenstand nochmals zurückzukommen, zumal Wimmel aus seinen Versuchen andere Schlüsse ziehen zu müssen glaubt, als zu denen Vf. gelangt ist.

Zu Versuchen über obiges Thema wurde der Vf. veranlasst durch die bei der Darstellung reinen Eisessigs gemachte Beobachtung, dass die Angaben vieler Lehrbücher der Chemie, der Eisessig schmelze bei höherer Temperatur als bei der derselbe erstarre, auf einem Irrthume beruhe. Da sich bei fast allen Fetten ähnliche Angaben finden, so lag es ihm nahe, auch die Schmelz- und Erstarrungstemperatur einiger Fette zu untersuchen. Es zeigte sich bald, dass die Bestimmung der betreffenden Temperaturen bei den Fetten wegen ihrer physikalischen Beschaffenheit mit besonderen Schwierigkeiten verbunden ist. Zugleich fiel Vf. die Analogie auf, welche die geschmolzenen Fette beim Erstarren mit den übersättigten und den gefrierenden Salzlösungen zeigten und eingedenk der grossen Schwierigkeiten, welche sich einer genaueren Bestimmung des Gefrierpunktes einiger Salzlösungen entgegenstellten, gelangte er bald zu der Ansicht, dass es bei manchen Fetten unmöglich sei, ihren Schmelz- oder Erstarrungspunkt auch nur bis auf ganze Grade genau zu bestimmen, dass aber bei vorsichtigem Experimentiren die Differenz in den Temperaturen des Schmelzens und Erstarrens mehr und mehr abnimmt, so dass er die noch bleibende, geringe Verschiedenheit in diesen Temperaturen auf die eigentliche physikalische Beschaffenheit (Zähigkeit und schlechtes Wärmeleitungsvermögen) des betreffenden Fettes schieben zu müssen glaubte. Vf. hat deshalb den früher von ihm beobachteten Zahlenwerthen kein allgemeines Interesse beigelegt, es schien vielmehr hinreichend, die Aufmerksamkeit auf die oben erwähnte Analogie zu lenken und auszusprechen, dass die aus allen Zahlenangaben hervorgehende und von allen Beobachtern, auch von Wimmel behauptete Verschiedenheit in der Schmelz- und Erstarrungstemperatur vieler Fette nur in der mangelhaften Bestimmungsmethode begründet sei.

Der oben citirte Aufsatz von Wimmel veranlasst Rüdorff die von ihm früher beobachteten Zahlenwerthe zugleich mit einigen neuerdings wiederholten Bestimmungen ausführlicher mitzutheilen. Es wird sich bei Vergleichung dieser Zahlen mit den Angaben Wimmel's herausstellen, in wie weit letztere geeignet sind, Irrthümer in dieser Materie zu erregen. Vf. hat es sich ganz besonders angelegen sein lassen, den Grad der Zuverlässigkeit zu ermitteln, welchen die Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungstemperatur der Fette beanspruchen kann, und aus den weiter unten mitgetheilten Zahlen werden die Fehler sich ergeben, mit welchen derartige Angaben behaftet sind.

Die zur Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette bisher vorgeschlagenen Methoden sehen sämmtlich einen gewissen Grad des Erweichens als Schmelzen an. Vf. hat sie fast alle durchprobirt und sich überzeugt, dass bei einigen Fetten mit keiner derselben auch nur einigermaassen übereinstimmende Resultate erhalten werden. Bei Anwendung der auch von Wimmel stets befolgten Methode der Schmelzpunktsbestimmung, die festen Fette in Glasröhren, welche in Wasser eingestellt sind, durch Erwärmen des letzteren zum Emporsteigen zu bringen und die Temperatur als den Schmelzpunkt der Fette zu betrachten, bei welcher sie sich in Bewegung setzen, verfuhr man in folgender Weise: Vier gleich weite, sehr dünnwandige Glasröhren von 3 Mmtr. Durchmesser wurden durch Aufsaugen bis zu 25 Mmtr. Höhe mit ein und demselben Japanwachs gefüllt und zugleich dicht neben einander in ein sehr geräumiges Becherglas mit Wasser gestellt. Um die Berührung der Röhren mit dem Boden des Glases zu vermeiden und um die Temperatur des Wassers, welches auf einem Sandbade erwärmt wurde, in den vom Boden etwas entfernten Schichten gleichmässig zu machen, befand sich etwa 40 Mmtr. vom Boden entfernt ein Drahtnetz, auf welchem die senkrecht stehenden Röhren ruhten. Zwischen den Röhren hing ein Thermometer, dessen Gefäss in gleicher Höhe mit der Fettschicht sich befand. Das Wasser stand etwa 100 Mmtr. über dem Fette und ragten die bis auf das Fett leeren Röhren selbstverständlich aus dem Wasser hervor. Die gefüllten Röhren hatten mehrere Tage, sich selbst überlassen, gelegen. Bei dem sehr langsamen Erwärmen stieg das Fett in den vier Röhren bei folgenden Temperaturen empor:

54,5 55,2 55,7 und 56,1° C.

Bei Wiederholung des Versuchs mit denselben oder auch anderen Röhren mit demselben, so wie auch anderen Fetten erhielt Vf. Zahlen von noch geringerer Uebereinstimmung. Ob Wimmel bei Anwendung dieser Methode mehr übereinstimmende Resultate erhalten hat, oder ob die von ihm mitgetheilten Zahlen das Mittel aus mehreren Beobachtungen sind, geht aus seiner Arbeit nicht hervor.

Nachdem Vf. sich durch vielfältige, nach verschiedenen Seiten hin modificirte Versuche von der Unbrauchbarkeit dieser Methode überzeugt hatte, suchte er den Schmelzpunkt dadurch zu bestimmen, dass er die Thermometerkugel mit einer Schicht des Fettes überzog, nach ein- bis zweitägigem Liegenlassen im Wasserbade erwärmte und die Temperatur notirte, bei welcher das Fett sich loslöste und aufstieg. Bei den meisten in dieser Weise untersuchten Fetten löste sich die Substanz nicht mit einem Male, sondern dieses fand nur bruchstückweise statt. So löste sich bei einer Probe Paraffin das erste bei 58,1, das letzte und meiste bei 53,7°, bei einer anderen das erste bei 52,5, das letzte bei 53,0° ab. Wenn man die Temperatur als den Schmelzpunkt der Fette definiren will, bei welcher dieselben soweit erweichen, dass sie sich von einer damit überzogenen Thermometerkugel loslösen und im Wasser aufsteigen, so liegt der Schmelzpunkt des Paraffins zwischen 53,1 bis 53,7, respective bei 52.5 bis 53,0°, der des Japanwachses bei 50,4 bis 53,5°, des gelben Bienenwachses bei 63,9°, der Cacaobutter bei 33,5, der Stearinsäure, wie solche zu Kerzen angewandt wird, bei 56,0 bis 56,4°, des Wallraths bei 44,3, des Hammeltalgs bei 46,5 bis 47,4, des Rindertalgs bei 43,5 bis 45,0 und bei der Muscatbutter bei 78 bis 80 und in einem anderen Versuche mit demselben Materiale bei 70°.

Der Versuch mit der Muscatbutter ist recht geeignet, die Bedeutung des sogenannten Schmelzpunktes klar zu machen. Obschon dieses Fett bei 50° schon vollständig flüssig ist und sich leicht schütteln lässt und ein Stückchen desselben auf Wasser von 50° sofort auseinanderfliesst, so haftet es doch bei dem zähen Zustande, in welchem es sich selbst über 50° befindet, so fest am Thermometer, dass es mitunter erst bei 20 bis 30° über dieser Temperatur sich ablöst und emporsteigt. Aehnlich verhält es sich mit dem Hammel- und Rindertalg, welche beide viele Grade über der Temperatur, bei welcher dieselben im Glaskölbchen erhitzt, leicht beweglich sind, so dünnflüssig werden, dass dieselben sich von der Thermometerkugel loslösen oder in einer engen Glasröhre emporsteigen.

Wenn die nach dieser letzten Methode erhaltenen Schmelzpunkte auch bei manchen Fetten ein sehr wenig befriedigendes Resultat ergeben, so möchte sich dieselbe doch wegen ihrer leichten Handhabung, wenn man nun einmal durchaus den Schmelzpunkt bestimmen will, für technische Zwecke bei der Stearinsäure, dem Paraffin und Wallrath mehr empfehlen, als die durch Erwärmen der Fette in Glasröhren, und die im Folgenden unter dem Namen Schmelzpunkt mitgetheilten Zahlen sind nach dieser Methode erhalten. Vf. möchte diese letztere Methode auch schon deshalb der ersteren vorziehen, weil bei derselben die Adhäsion des erweichten Fettes an dem festen Körper in weit beschränkterem Maasse stattfindet und man jedenfalls von dem durch die Weite der Röhre bedingten Fehler unabhängig ist. Er macht darauf aufmerksam, dass die Dicke der Fettschicht, mit welcher die Thermometerkugel überzogen ist, auf die Temperatur des Aufsteigens von sehr merklichem Einflusse ist. Die oben mitgetheilten Zahlen wurden bei Anwendung einer Fettschicht von mehr als 3 Mmtr. Dicke erhalten.

Was nun die Bestimmung der Erstarrungstemperatur betrifft, so geschah dieselbe in der schon früher (a. a. O.) angegebenen Weise durch Erkaltenlassen des geschmolzenen Fettes unter stetem Umschütteln. Notirt man den Gang des eingetauchten Thermometers von Minute zu Minute, so zeigt sich, dass bei einigen Fetten die Temperatur bis zu einem gewissen Werthe sinkt, dann eine Zeitlang constant bleibt und von da an weiter sinkt. Diese constante Temperatur ist noch dadurch bemerkenswerth, dass das Fett während der Dauer derselben erstarrt, so dass diese Temperatur als der Erstarungspunkt zu betrachten ist. Als Beispiel führt Vf. hier die mit Stearinsäure, wie solche zur Kerzenfabrication verwandt wird, von Minute zu Minute beobachteten Temperaturen an:

60,0	56,7	56,1	55,6	55,3	55,2	55,2
55,2	55,2	55,2	55,1	55,0	54,9	54,8.

Bei 55,1 war die Masse fest. In derselben Weise erhielt Vf. für drei andere Sorten Stearinsäure die constanten Temperaturen

die constanten Temperaturen		55,7	55,8	54,5° C.
Für vier verschiedene Sorten Paraffin	40,6	52,8	53,0	53,3° C.
Für zwei Sorten Wallrath			43,7	44,2° C.
Für drei Sorten gelbes Wachs		61,4	62,6	62,8° C.
Für weisses Wachs				61,6° C.

Bei diesen Fetten lässt sich der Erstarrungspunkt mit grosser Sicherheit und hinreichender Genauigkeit bestimmen. Dass verschiedene Proben von Paraffin, Stearin und andere einen ver-

schiedenen Erstarrungspunkt zeigen, ist bei der ungleichen Beschaffenheit derartiger Producte selbstverständlich.

Bei einer anderen Gruppe von Fetten, und zwar vorzugsweise den eigentlichen Glyceriden, sinkt die Temperatur bis zu einem gewissen Grade, während die geschmolzene Masse mehr oder weniger erstarrt, dann steigt die Temperatur um mehrere Grade, wobei meistens ein völliges Festwerden eintritt. Die von Minute zu Minute notirten Temperaturen der geschmolzenen und unter Umschütteln erkaltenden Cacaobutter mag das Verhalten der Fette dieser Gruppe zeigen:

30,0	28,7	27,9	26,5	25,4	24,5	23,6
22,8	22,4	22,2	22,2	22,2	22,4	22,6° C.

Die Masse ist ganz fest geworden und die Temperatur steigt langsam auf 27,8, welche Temperatur etwa 1/2 Stunde lang constant anhält, worauf ein langsames Sinken des Thermometers eintritt.

Dieses Sinken und wieder Steigen der Temperatur ist schon lange bekannt und namentlich auch von Wimmel beobachtet. Derselbe zieht aus seinen Beobachtungen den Schluss: „dieser Wendepunkt ist für jedes Fett ein ganz bestimmter und constanter, und es lässt sich gewiss rechtfertigen, ihn als den *natürlichen* Erstarrungspunkt zu bezeichnen." Das Maximum der Temperatur, auf welche das Thermometer beim Erstarren dieser Fette steigt, betrachtet Wimmel als einen zweiten Erstarrungspunkt, welchen er den *künstlichen* nennt. Von diesen beiden soll aber der natürliche der constantere und leichter zu bestimmende sein. So würden denn einige Fette in ihrem Verhalten gegen Wärme drei bemerkenswerthe Temperaturen zeigen: einen Schmelzpunkt und zwei Erstarrungspunkte. Wie es aber mit der Constanz des „natürlichen" Erstarrungspunktes Wimmel's beschaffen ist, wird aus Folgendem hervorgehen. Dieselbe Probe von Cacaobutter wurde wieder geschmolzen und der Gang des Thermometers während des Erkaltens beobachtet, die Temperatur sank auf 25,5° und stieg dann auf 27,7°. Bei nochmaliger Wiederholung sank die Temperatur auf 23,2 und stieg auf 27,8 und bei der vierten Wiederholung auf 24,3 und stieg auf 27,8. Bei anderen Fetten wie Japanwachs, Muscatbutter, Rinder- und Hammeltalg zeigte sich eine ähnliche Constanz im natürlichen Erstarrungspunkte.

Es ist aber auch wohl von vorn herein klar, dass die Temperatur, bis zu welcher sich die geschmolzenen Fette abkühlen lassen, und von welcher an wieder ein Steigen stattfindet, nicht constant sein kann. Vf. hat schon in der früheren Mittheilung darauf aufmerksam gemacht, dass viele Fette beim Erstarren grosse Aehnlichkeit mit den übersättigten oder auch gefrierenden Salzlösungen zeigen. Wir können die geschmolzenen Fette betrachten als Auflösungen eines festen Fettes in einem bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen. Die dickflüssige Beschaffenheit, sowie das schlechte Wärmeleitungsvermögen derselben lässt den Zustand des Ueberkaltens sehr leicht eintreten. Das Erstarren der Fette geschieht von der Gefässwand aus, und je nachdem wir durch mehr oder weniger heftiges Bewegen schon feste Theilchen in die noch flüssige Masse bringen, werden diese als Kerne dienen, von denen aus sich das Erstarren fortpflanzt, und wir werden die flüssigen Fette auf eine um so niedrigere Temperatur abkühlen können, je weniger schon feste Theilchen mit noch flüssigen in Berührung kommen. Wenn auch bei ruhigem Stehenlassen sich im Allgemeinen die Temperatur mehr erniedrigt als beim Schütteln, so gelingt es selbst beim vorsichtigsten Abkühlen nicht, den Wendepunkt der Temperatur auch nur annähernd constant zu erhalten.

Bei seinen früheren Versuchen über das Gefrieren des Wassers aus Salzlösungen hat Vf. den Gefrierpunkt in der Weise bestimmt, dass er die Lösung etwas unter den vorher annähernd ermittelten Gefrierpunkt abkühlte, durch Hineinwerfen eines Körnchens Schnee eine Eisbildung bewirkte und die Temperatur als den Gefrierpunkt notirte, auf welche das Thermometer während der Eisbildung stieg. Es leuchtet ein, dass bei der Bestimmung des Erstarrungspunktes der Fette ein ganz ähnliches Verhältniss obwaltet, beide zeigen das Phänomen des Ueberkaltens in demselben Maasse, nur steigt die Temperatur bei den Fetten in Folge ihrer zähen Beschaffenheit weit langsamer, als bei den Salzlösungen. Indessen stehen in dieser Beziehung die concentrirten Lösungen der leichtlöslichen Salze, wie z. B. des Mangansulphats, den Fetten nicht nach. Kühlt man eine solche Lösung viele Grade unter ihren Gefrierpunkt ab, und wirft mehrere Körnchen Eis hinein, so bilden sich in der Lösung zahlreiche Eisnadeln, und trotzdem lässt sich dieselbe noch weiter abkühlen, bis die Temperatur derselben plötzlich, aber sehr langsam, steigt. Manche dieser Lösungen setzen einer genaueren Bestimmung des Gefrierpunktes ebenso unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen, wie dieses das geschmolzene Hammel- und Rindertalg in Bezug auf den Erstarrungspunkt thut.

Manchen dieser Fette ähnlich verhält sich das unterschwefligsaure Natron. Schmilzt man in einem Glasgefässe durch Eintauchen in heisses Wasser dieses Salz,

lässt unter Umschütteln erkalten und wirft mehrere Stückchen des festen Salzes hinein, so bilden sich von etwa 47° an zahlreiche Krystallchen in der flüssigen Masse, die Temperatur sinkt aber noch immer und that dieses in einem Falle bis 46,4°, worauf dann ein Steigen eintritt auf 47,9° bis 48,0°, welche Temperatur das Thermometer während längerer Zeit zeigt, bis ein fast völliges Erstarren eingetreten ist, so dass diese Temperatur als der Erstarrungspunkt des unterschwefligsauren Natrons anzusehen ist.

Es ist also nicht der Wendepunkt der Temperatur constant, sondern bei vielen Fetten ist es das Maximum, bis zu welchem die Temperatur beim Erstarren wieder steigt. Wie in der früheren Mittheilung gezeigt worden, ist eine solche constante Temperatur beim Japanwachs die von 50°,8 und, wie aus obigen Zahlen hergeht, bei der Cacaobutter 27°,8, bei der Muscatbutter steigt die Temperatur auf 41°,8.

Um dieses Maximum der Temperatur, auf welches das Thermometer in den genannten Fetten steigt, zu erhalten, ist es aber nöthig, wie früher gezeigt worden, dass man das Fett bei möglichst niedriger Temperatur schmilzt, so dass noch Theilchen ungeschmolzenen Fettes in der bereits flüssigen Masse schwimmen und dann unter Umschütteln abkühlen lässt. Hierbei tritt nur eine sehr geringe Abkühlung unter den Erstarrungspunkt ein, und die Temperatur steigt dann um höchstens 1 bis 2 Grade. In der folgenden Tabelle sind die oben mitgetheilten Zahlenwerthe zusammengestellt, wozu noch zu bemerken ist, dass die hinter einem Fett befindlichen verschiedenen Zahlen, sich auf ebenso viele Sorten des Fettes beziehen, ferner, dass den unter der Rubrik Schmelzpunkt befindlichen Zahlen nur die Bedeutung beizulegen ist, dass die Fette bei diesen Temperaturen soweit erweichen, um von einer damit überzogenen Thermometerkugel sich loszulösen und im umgebenden Wasser aufzusteigen.

	Schmilzt bei	Erstarrt bei	Temperatur steigt beim Erstarren auf:
Gelbes Bienenwachs	63,4° C.	61,5° C. 62,6 62,3	
Weisses Wachs	61,8	61,6	
Paraffin	49,6 52,5 bis 54,0 53,0 52,7 bis 53,2	49,6 53,0 52,9 52,7	
Wallrath	43,5 44,1 bis 44,3	43,4 44,2	
Stearinsäure	55,3 56,2 bis 56,6 56,0 bis 56,4	55,2 55,8 55,7	
Japanwachs	50,4 bis 51,0		50,8
Cacaobutter	33,5		23,7
Muscatbutter	70 bis 80		41,7 bis 41,8
Hammeltalg	46,5 bis 47,4	32 bis 36°	um einige Grade
Rindertalg	43,5 bis 45,0	27 bis 35°	

Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass bei den meisten Fetten nur die Bestimmung des Erstarrungspunktes sich mit einiger Genauigkeit ausführen lässt, dass aber beim Hammel- und Rindertalg auch dieses nicht gelingt, sondern dass man von diesen Fetten nur sagen kann, dass dieselben zwischen 32 und 36°, respective 27 und 35° fest werden.

Ferner folgt aus dem Obigen, dass die Ermittlung des sogenannten Schmelzpunktes für die Charakteristik der betreffenden Substanz von geringer Bedeutung

ist, da alle dahin zielenden Methoden einen gewissen Grad des Erweichens für Schmelzen ansehen.

Es schien von Interesse, einige Versuche anzustellen über den Einfluss, welchen der Zusatz eines Fettes auf den Erstarrungspunkt eines anderen ausübt. Unter den vom Vf. untersuchten Gemengen fanden sich einige, welche eine Erniedrigung des Erstarrungspunktes zeigen, wie solche beim Rose'schen und Wood'schen Metall im hohen Maasse auftritt. Diese Gemenge zeigen einen niedrigeren Erstarrungspunkt als derjenige Bestandtheil, welcher den niedrigsten Erstarrungspunkt besitzt. Zwei dieser Gemenge, welche ein technisches Interesse besitzen, führt Vf. hier namentlich an. Ein Gemenge von

100	Thl.	Paraffin	und	10	Thl.	Stearinsäure	erstarrt bei	52°,0
100	„	„	„	20	„	„	„ „	51°,2
100	„	„	„	30	„	„	„ „	50°,6
100	„	„	„	40	„	„	„ „	50°,0
100	„	„	„	50	„	„	„ „	49°,4.

Das reine Paraffin erstarrte bei 53°,0, die Stearinsäure bei 56°,0. Ein Gemenge von

100	Thl.	Wallrath	und	10	Thl.	Stearinsäure	erstarrt bei	42°,8
100	„	„	„	20	„	„	„ „	42°,2
100	„	„	„	30	„	„	„ „	41°,5
100	„	„	„	40	„	„	„ „	41°,0
100	„	„	„	60	„	„	„ „	43°,0
100	„	„	„	70	„	„	„ „	45°,7.

Der reine Wallrath erstarrte bei 43,4°.

Es ist bemerkenswerth, dass diese Gemische sich ähnlich verhalten wie Japanwachs, Cacaobutter und andere Fette: sie zeigen die Erscheinung des Ueberkaltens in sehr deutlicher Weise, während die einzelnen Bestandtheile dieses nicht thun. Die Masse erstarrt auch nicht bei einer bestimmten Temperatur, sondern dieses geschieht ganz allmälig, während die Temperatur um viele Grade sinkt. Mit dem Erstarren eines Theiles der Mischung wird der flüssig bleibende Theil von anderer Zusammensetzung und erlangt dadurch einen sich stets ändernden Erstarrungspunkt. Es möchte dieses Verhalten der Mischungen ganz geeignet sein zu erklären, weshalb sich der Erstarrungspunkt des Hammel- u. Rindertalges und anderer Fette so wenig genau bestimmen lässt, sie sind Gemenge verschiedener Fette, die in ihrer Zusammensetzung durch das Erstarren eines Theiles fortwährend geändert werden.

Aus der obigen und früheren Mittheilung wird wohl zur Genüge erhellen, wie es mit der vermeintlichen Verschiedenheit zwischen Schmelz- und Erstarrungspunkt der Fette bestellt ist. (Pogg. Ann. **145**. 279.)

Kleine Mittheilungen.

Zum Aufbewahren mikroskopischer Präparate wird an Stelle des Glycerins eine conc. Lösung von essigs. Kali empfohlen. Da die Flüssigkeit weder austrocknet noch krystallisirt, so kann man die Präparate auch ohne Verschluss längere Zeit liegen lassen. Sie hat vor dem Glycerin den Vorzug, dass sie nicht zu durchsichtig macht und die durch Fettgehalt bedingten Lichtbrechungsunterschiede nicht vernichtet. (Arch. f. mikrosk. Anatomie; Polyt. Notizbl. **27**. **64**.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 15. **Chemisches Central-Blatt.** 10. April 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Michaelis, Ueber die Bedeutung der *Atomigkeit der Elemente*. (Ber. Chem. Ges. 5. 48.)

Du Moncel, Ueber die *galvanischen Säulen* mit doppeltchromsaurem Kali im Allgemeinen und die Systeme von Chutaux, Delaurier und Barker insbesondere. Mit Abbildungen. (Bull. de la Soc. d'Encour. [2] **18**. 113; Polyt. Journ. **203**. 375.)

Klinkerfues' *hydrostatisch-galvanischer Gasanzünder*. (Pol. C.-Bl. **26**. 305.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

A. Popoff, Die *Oxydation der Ketone*, ein Mittel zur Bestimmung der Constitution der Säuren und der Alkohole. Vf. hat schon früher in einer russischen Abhandlung (Ueber die Oxydation der Ketone mit einem Carbonyl, Kasan, 1869) einige allgemeine Gesetzmässigkeiten in Bezug auf diesen Gegenstand zusammengestellt. An einige derselben erinnert er zunächst. Wenn Ketone gewählt werden, bei welchen das eine der mit dem Carbonyl verbundenen Alkoholradicale Phenyl oder Methyl, oder in manchen Fällen auch Aethyl ist, so bleibt bei der Oxydation das Carbonyl stets mit diesem Alkoholradicale verbunden, während das andere Alkoholradical oxydirt wird. Ist dieses andere das Radical eines normalen Alkohols, so wird daraus eine normale Säure gebildet; aus einem Iso-Alkoholradical entsteht eine Isosäure; ein secundäres Alkoholradical erzeugt ein Aceton; ein tertiäres erleidet Spaltung. Die Ketone können nun aus den fetten Säuren dargestellt werden; entweder durch Destillation eines geeignet gewählten Salzgemenges, oder dadurch, dass man die Säurechloride mit der Zinkverbindung eines Alkoholradicals behandelt. Dabei liefert die Säure das für das Keton nöthige Carbonyl. Wird das Keton dann der Oxydation unterworfen, so bleibt das Carbonyl mit dem Alkoholradical vereinigt und das aus der Säure herrührende Alkoholradical wird nach den Gesetzen der Oxydation der Ketone, resp. der Alkoholradicale, oxydirt. Die Darstellung und Oxydation eines geeignet gewählten Ketons giebt also ein Mittel an die Hand, von einer Säure zunächst den oxydirenden Kohlenstoff abzuspalten und dann das mit diesem Carbonyl verbundene Alkoholradical so zu oxydiren, dass aus den entstehenden Producten seine Constitution geschlossen werden kann. Da endlich die fetten Säuren aus entsprechenden Alkoholen erhalten werden können, so lässt sich in dieser Weise auch die Constitution der Alkohole ermitteln, welche zur Darstellung derjenigen Säuren dienen, deren Constitution durch Oxydation ihrer Ketone festgestellt wurde. Um die Anwendbarkeit dieser Methode durch den Versuch zu prüfen, hat Vf. zunächst das *Phenylketon* der aus Gährungs-Amylalkohol dargestellten *Valeriansäure* in Arbeit genommen. Die benutzte Valeriansäure bestand zum grössten Theile aus der inactiven, zum geringeren Theile aus der activen Modification. Ihr Kalksalz wurde mit der äquiva-

lenten Menge von benzoësaurem Kalk innig gemischt und destillirt. Der bei der Rectification zwischen 225 und 226° überdestillirende Antheil gab bei der Analyse Zahlen, welche nahe mit der Zusammensetzung des Butylphenylketons übereinstimmten. Ein etwas höher siedender Theil (231,5—232°) zeigte sich weit reicher an Kohlenstoff und ärmer an Wasserstoff; er enthielt offenbar Benzophenon. Jenes erste Product wurde in bekannter Weise der Oxydation unterworfen. Man erhielt Benzoësäure und Isobuttersäure. Ausserdem war eine geringe Menge Essigsäure gebildet worden. Aus diesen Resultaten können folgende Schlüsse gezogen werden. Die Bildung der Benzoësäure beweist, dass auch das Butylphenylketon den sonst gemachten Erfahrungen gemäss oxydirt wird; also so, dass das Carbonyl mit dem Phenyl verbunden bleibt. Dann lehrt die Bildung der Isobuttersäure, dass in dem angewandten Keton und folglich auch in der Valeriansäure und dem Allylalkohol, die zu seiner Bereitung gedient hatten, Isobutyl enthalten war. Da aber die verarbeitete Valeriansäure zum grössten Theile aus inactiver Säure bestand, und da viel Isobuttersäure gebildet worden war, so muss weiter geschlossen werden, dass die inactive Valeriansäure und der inactive Amylalkohol Isobutyl enthalten. Sie sind also:

$$\begin{matrix}\mathrm{\Theta H_3}\\ \mathrm{\Theta H_3}\end{matrix}\Big\rangle \mathrm{\Theta H{-}\Theta H_2{-}\Theta\Theta_2H} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}\mathrm{\Theta H_3}\\ \mathrm{\Theta H_3}\end{matrix}\Big\rangle \mathrm{\Theta H{-}\Theta H_2{-}\Theta H_2\,(\Theta H)}.$$

Dies Resultat ist nun freilich nicht neu, insofern die Constitution des Gährungs-Amylalkohols und der daraus entstehenden Valeriansäure schon durch die Versuche von Erlenmeyer, Frankland u. Duppa und Buttlerow mit ziemlicher Sicherheit festgestellt war. Aber obige Versuche fügen den seitherigen Beweismitteln ein weiteres hinzu, und sie zeigen jedenfalls die Anwendbarkeit der Methode der Oxydation der Ketone zur Ermittelung der Constitution der Säuren und Alkohole. (Ber. Chem. Ges. **5**. 38.)

A. v. Rad, Ueber *Allylsulphonsäure* und einige ihrer Salze. Die Darstellung der bis jetzt unbekannten Allylsulphonsäure nach der von A. Strecker (C.-Bl. 1868. 427) angegebenen allgemeinen Methode zur Darstellung der Sulphonsäuren (durch Behandlung der Jodüre mit neutralem schwefligsauren Kalium) stösst auf mancherlei Schwierigkeiten. Vf. erhielt zuerst ein Salz, welches sich jodhaltig erwies und dessen Analyse am besten mit der Zusammensetzung eines Doppelsalzes aus 7 Aeq. allylsulphonsaurem Kali und 6 Aeq. Jodkalium: $7\,\Theta_3H_5(S\Theta_3)K.\Theta + 6\,KJ$ übereinstimmte. Daneben wurde noch ein anderes jodhaltiges Salz erhalten, welches der Analyse zu Folge als ein Doppelsalz aus 3 Aeq. allylsulphonsaurem Kali und 2 Aeq. Jodkalium: $3\,\Theta_3H_5(S\Theta_3)K.\Theta + 2\,KJ$ anzusehen war. Um aus diesen beiden Doppelsalzen das reine allylsulphonsaure Kali zu gewinnen, wurde die wässrige Lösung desselben mit essigsaurem Bleioxyd versetzt und der erhaltene Jodbleiniederschlag abfiltrirt. Das im Filtrat überschüssige Blei wurde durch Schwefelwasserstoff entfernt und die entbleite Substanz abgedampft. Der Rückstand derselben wurde mit heissem Alkohol ausgezogen, abfiltrirt und nach dem Erkalten des Auszuges, wo sich nur eine geringe Menge ausgeschiedenen Salzes zeigte, derselbe mit Aether versetzt. Das abgeschiedene Salz zeigte sich bei einer Prüfung auf Jod nicht ganz frei von demselben und es wurde daher ein anderes Verfahren eingeschlagen, um zum Ziele zu gelangen. Die oben erwähnten Doppelsalze wurden mit conc. Schwefelsäure versetzt und so lange erwärmt, bis kein Entweichen von Jod und Jodwasserstoffsäure mehr bemerkbar war. Nachdem hierauf die überschüssige Schwefelsäure durch Verdampfen möglichst entfernt war, wurde mit Alkohol versetzt und längere Zeit gekocht. Die abfiltrirte alkoholische Lösung wurde mit kohlensaurem Kali neutralisirt, hierauf abgedampft, der Rückstand mit heissem Alkohol ausgezogen und der alkoholische Auszug nach dem Erkalten mit Aether versetzt. Das hierdurch ausgefällte Salz war schön weiss, undeutlich krystallinisch, sehr leicht löslich in Wasser und gänzlich frei von Jod, wie eine Probe ergab. Der Analyse zu Folge hatte es nur annähernd die Zusammensetzung des *allylsulphonsauren Kalis:* $\Theta_3H_5(S\Theta_3)K.\Theta$. (Gef. 22,2 K und 21,1 S, ber. 24,43 K und 19,99 S.) Es wurde daher das Barytsalz dargestellt und dieses gab bei der Analyse 35,3 B, während die Formel des allylsulphonsauren Baryts, $\Theta_3H_5(S\Theta_3)B.\Theta$, 36,1 B verlangt. Eine Analyse des Bleisalzes ergab 15,4 Θ, 3,3 H, 46,6 Pb, 13,58 S, und eine andere 16,01 Θ und 2,8 H, während die Formel $\Theta_3H_5(S\Theta_3)Pb.\Theta$ 16,03 Θ, 2,23 H, 46,10 Pb und 14,25 S verlangt. — Auch die *freie Säure* konnte nicht in einer Form erhalten werden, die ein genaueres Studium derselben ermöglicht hätte, so dass von einer weiteren Verfolgung des Gegenstandes abgesehen wurde. Dass übrigens auf dem beschrittenen Wege Allylsulphonsäure gebildet wird, ergiebt sich aus den vorhin beschriebenen Versuchen zur Genüge, nur macht die Natur der freien Säure, sowie die ihrer Salze es sehr schwierig, sie in einem für die Analyse genügenden Grade der Reinheit zu erhalten. (Sitz.-Ber. der phys.-med. Soc. z. Erlangen; N. Rep. Pharm. **21**. 163.)

C. M. Kurtz, Ueber einige *Derivate des Butyrons*. Butyron wurde dargestellt, indem man gereinigte Buttersäure mit Kalkmilch neutralisirte, die Lösung eindampfte, das Kalksalz trocknete und aus Glasretorten, später aus einem Kupferkolben der trocknen Destillation unterwarf. Durch fractionirte Destillation wurde es gereinigt und man erhielt schliess-

lich ein bei 144° siedendes Product mit allen Eigenschaften des von Chancel erhaltenen Butyrons. Mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure giebt es *Propionsäure* u. *Buttersäure*, mit Salpetersäure Nitropropionsäure, eine gelbe ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche, schwerer als Wasser und darin unlöslich, löslich in Alkohol, leicht entzündlich und mit heller Flamme brennend, sich unter Wasser allmälig zersetzend unter Ausstossung eines Dampfes, dessen Geruch an Chlorpikrin erinnert und Nase und Augen heftig angreift. Es wurde das Kaliumsalz, $\Theta_3H_4N\Theta_2K\Theta_2 + H_2\Theta$, das Ammoniumsalz und das Silbersalz dargestellt. — Mit nascirendem Wasserstoff geht das Butyron in Isoheptylalkohol, $\Theta_3H_7-\Theta\Theta(HH)-\Theta_3H_7$, über, welcher bei 150° siedet, einen etwas stechenden Geruch hat u. ein spec Gew. von 0,814 bei 25° C. besitzt. Mit Dichromat und Schwefelsäure geht er alsbald wieder in Butyron über und giebt mit Jod und Phosphor, in bekannter Weise behandelt, *Isoheptyljodür*. Dieses ist schwerer als Wasser und hat das spec. Gew. von 1,20 bei 20°. Zur Entfernung des Phosphors mit Jod und zur Beseitigung des überschüssigen Jods mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt, ist es farblos, bräunt sich aber rasch am Lichte u. destillirt gegen 180° aber nicht ohne partielle Zersetzung, denn das Destillat ist stark braun gefärbt. Der Geruch desselben ist unangenehm, an Jodallyl erinnernd. Durch verdünnte Alkalien wurde es rasch zersetzt und gab schon in der Kälte Jod an Silbersalpeter ab. *Butyronpinakon*. Diese Verbindung entsteht gleichzeitig mit dem Isoheptylalkohol bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Butyron, indem 1 Mol. Wasserstoff in 2 Mol. des Ketons eintritt und dieselben verankert: $2(\Theta_7H_{14}\Theta) + 2H = \Theta_{14}H_{30}\Theta_2$. Wenn bei der Destillation des Rohproductes von der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffes der Isoheptylalkohol bei 150° übergegangen ist, so steigt das Thermometer rasch auf 260° und es geht ein dickes Oel über, welches theilweise schon im Kühlrohre erstarrt. Die Flüssigkeit setzt im Laufe einiger Tage eine Menge schöner Krystalle ab und erstarrt schliesslich ganz. Tüchtig gepresst und getrocknet ergaben die Krystalle bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel $\Theta_{14}H_{30}\Theta_2$ genügend übereinstimmten. (Gef. 72,82 Θ, 13,08 H; ber. 73,040 Θ, 13,045 H). Das Butyron-Pinakon hat in Geruch u. Aussehen viel Aehnlichkeit mit Campher. Sein spec. Gew. wurde 0,87 bei 20° gefunden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 68°, sein Erstarrungspunkt bei 57°. Es ist löslich in Alkohol und Aether. Eine Hydratbildung, wie sie beim Pinakon des Dimethylketons stattfindet, konnte nicht beobachtet werden; es ist im Gegentheil in Wasser nur sehr wenig löslich. Durch ein Oxydationsgemisch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird es, wie seine Homologen, in das Keton zurück verwandelt. Einwirkung von *Chlor* und von *Phosphorchlorid* auf *Butyron*. Leitet man trocknes Chlorgas in Butyron, so findet energische Absorption unter Erwärmung und Ausstossung von Salzsäuredämpfen Statt. Man erhält schliesslich eine unangenehm stechend riechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von 1,3 spec. Gew., die sich aber leider nicht ohne Zersetzung destilliren lässt. Auch von selbst zersetzt sie sich in kurzer Zeit unter bedeutender Selbsterhitzung, Salzsäure- und Chlordämpfe ausstossend. Nicht besseren Erfolg hatte die Behandlung des Butyrons mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure. Das Product war seinen Eigenschaften nach dasselbe und es gelang ebenso wenig, es rein darzustellen. Die Einwirkung von Phosphorchlorid wurde ebenfalls versucht. Die Reaction war hier ebenfalls eine sehr lebhafte, allein es gelang nicht, das erhaltene Product von Phosphoroxychlorid ohne so bedeutenden Verlust zu befreien, dass eine nähere Untersuchung desselben möglich gewesen wäre. Chancel will auf letztere Weise eine Verbindung $\Theta_7H_{13}Cl$ erhalten haben, welche bei 116° siedet (*Chlorbutyrène*). Gmelin hält es für wahrscheinlich, dass dieses Chlorbutyrène mit dem *gechlorten Butyrol* identisch sei, welches aber schon bei 100° sieden soll. Friedel will zwei Producte der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Butyron erhalten haben: ein zwischen 135—150° siedendes, $\Theta_7H_{13}Cl$, und ein zwischen 160—180° siedendes, $\Theta_7H_{14}Cl_2$, welches sich aber bei der Destillation zersetzte. Es gelang dem Vf. nicht, diese Körper zu erhalten. (Sitz.-Ber. d. phys.-med. Soc. z. Erlangen; N. Rep. Pharm. **21**, 150.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

V. Meyer u. **O. Stüber**, Ueber die drei *Modificationen des Dibrombenzols*. Im Jahre 1869 fand Riese, dass bei der Einwirkung von Brom auf Benzol neben dem festen Dibrombenzol geringe Mengen eines bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Isomeren entstehen, welches bei —1° schmilzt, bei ca. 215° siedet und durch rauchende Salpetersäure unter spontaner Erwärmung gelöst und in ein, in Nadeln krystallisirendes, bei 58° schmelzendes Mononitroderivat umgewandelt wird. Das (C.-Bl. 1872. 87) von dem Vf. beschriebene, durch Behandlung von Dibromanilin mit Salpetrigsäureäther erhaltene ebenfalls flüssige Dibrombenzol unterschied sich von dem Riese'schen nur wenig. Die Vff. haben daher letzteres in grösserer Menge dargestellt und beide Producte mit einander verglichen, wobei sich herausgestellt hat, dass dieselben im Aussehen kaum Verschiedenheiten zeigen, sich dagegen in bestimmter Weise durch die Schmelzpunkte unterscheiden; für die Riese'sche Verbindung fanden die Vff. bei fortgesetztem Umkrystallisiren aus Alkohol ganz constant den von Riese angegebenen Schmelzpunkt 58°, während ihre Verbindung ebenfalls constant bei dreima-

ligem Umkrystallisiren aus Alkohol, an demselben Thermometer gleichzeitig erhitzt, genau den früher angegebenen Schmelzpunkt, 60—61°, zeigte. In folgender Tabelle sind die Eigenschaften der drei Dibrombenzole zusammengestellt:

Dibrombenzole	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Verhalten gegen Salpetersäure	Mononitroderivat
Von Couper (1,4)	+ 89° C.	219°	Löst sich beim Erwärmen	Blättchen oder harte Nadeln, die bei 84° schmelzen
Von Riese (wahrscheinlich 1,2)	— 1°	ca. 213 bis 215° (corr. Riese)	Löst sich ohne Wärmezufuhr unter spontaner Erhitzung	Feine Nadeln, die bei 58° schmelzen
Von V. Meyer u. O. Stüber (wahrsch. 1,3)	Noch bei —28° flüssig	ca. 215° (uncorr.)	Löst sich beim Erwärmen	Nadeln, die bei 60—61° schmelzen

(Ber. Chem. Ges. **5.** 52.)

V. Meyer und **O. Stüber,** Ueber *Dibromanilin* Vor Kurzem haben die Vff. aus der von Meyer (C.-Bl. 1871. 311 u. 312) angegebenen Regel über die Substitution der aromatischen Amine gefolgert, dass die Angabe, das von Riche und Bérard durch Nitriren von festem Dibrombenzol dargestellte Dibromanilin sei identisch mit dem durch Bromiren von Acetanilid erhaltenen, falsch sein müsse, wenn anders nicht jene Regel für diesen Fall ungültig sei. Sie haben jetzt diese Schlussfolgerung durch Vergleichung des Dibromanilins von Riche und Bérard mit dem aus Acetanilid erhaltenen bestätigt. Das durch Behandlung von reinem krystallisirten Dibrombenzol und rauchender Salpetersäure erhaltene Nitroproduct wurde mit Salzsäure und Zinn reducirt und die Base gehörig gereinigt. Sie bildet sehr schön krystallisirende, aber ausnehmend leicht zersetzbare Salze. Ihre Verwandtschaft zu den Säuren ist so gering, dass bei der Reduction sich zuweilen ein beträchtlicher Theil der Base in freiem Zustande aus der stark salzsauren Lösung als krystallinisch erstarrendes Oel abscheidet. Das salpetersaure Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus warmem Wasser in prächtigen perlmutterglänzenden Blättchen. Die Base selbst löst sich nicht in Wasser, ausnehmend leicht dagegen in Alkohol, aus welchem sie durch Verdunsten in schönen atlasglänzenden, zu Warzen vereinigten Prismen erhalten wird. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 51—52° C. (Der Schmelpunkt des Dibromanilins aus Acetanilid liegt dagegen bei 79,5°.) — Die Verbindung scheidet sich aus heisser alkoholischer Lösung meist als Oel ab, welches grosse Neigung zur Ueberschmelzung besitzt und zuweilen noch nach mehreren Stunden flüssig war; einmal erstarrt und aus kaltem Alkohol durch freiwilliges Verdunsten eines Theiles des Lösungsmittels umkrystallisirt, zeigte es indessen dann stets wieder den Schmelzpunkt 51—52°. Das gewöhnliche Dibromanilin scheidet sich dagegen, selbst wenn es noch ziemlich unrein ist, aus der heissen alkoholischen Lösung sogleich in krystallinischer Form ab. Der Geruch des neuen Dibromanilins ist widerwärtig, dem des Napthylamins ähnlich. (Ber. Chem. Ges. **5.** 55.)

Heinr. Rose, Vorläufige Mittheilung über *Amidobenzolsulphosäure*. Die aus dem Nitrobenzol durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure erzielte Nitrobenzolsulphosäure, deren Bariumsalz Schmitt (Ann. Chem. Pharm. **120.** 163) analysirte, über welche Vf. eingehendere Mittheilungen gemacht hat (C.-Bl. 1871. 500), giebt eine von Schmitt bereits untersuchte Amidobenzolsulphosäure. Verdünnte Lösungen dieser Säure färben Fichtenholz sofort intensiv gelb (wie dies auch Lösungen von salzsaurem Anilin thun); die Salze dieser Säure theilen diese Eigenschaft nicht. Eine sehr eigenthümliche Reaction wird bewirkt durch den oxydirenden Einfluss von Kupferchlorid unter gewissen Umständen. Kupferchlorid allein wirkt auf die wässrige Lösung der Säure nicht ein, fügt man aber unter gleichzeitigem Aufkochen Chlorammonium und ein wenig Ammoniak hinzu, so tritt sofort eine tiefrothe Färbung der Flüssigkeit ein. Befreit man die wässrige Lösung durch Schwefelwasserstoff vom Kupfer, so wird die färbende Substanz reducirt, die Lösung erscheint nur schwach bräunlich gefärbt. Schnell jedoch oxydirt sie sich wieder bei der Berührung mit atmosphärischer Luft; an der Oberfläche zeigt sich zunehmend die tiefrothe Färbung, welche völlig beim Schütteln mit Luft oder beim Verjagen des Schwefelwasserstoffes auf dem Wasserbade zurückkehrt. Auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, erhält man neben Chlorammonium den Farbstoff; bei genügendem Zusatze von Kupferchlorid findet sich keine Spur der angewandten Amidobenzolsulphosäure mehr vor. Der Farbstoff ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und färbt diese Flüssigkeiten auch bei bedeutender Verdünnung intensiv roth; in Aether und Benzol ist es vollkommen unlöslich. Zinnchlorür zerstört ihn beim Erwärmen, ebenso conc. Salpetersäure; conc. Schwefelsäure löst ihn mit brauner Farbe auf, beim Verdünnen der Lösung mit Wasser tritt jedoch unverändert die rothe Färbung ein. Durch Nitriren der Benzolsulphosäure mittels rauchender

Salpetersäure erhielt Vf. eine von der oben erwähnten Nitrobenzolsulphosäure verschiedene Säure, aus dieser eine Amidosäure, von welcher er noch nicht angeben kann, ob sie mit der Schmitt'schen identisch ist, die jedoch ebenfalls die beschriebene Reaction mit Kupferchlorid giebt. (Ber. Chem. Ges. **5**. 41.)

H. Schiff, Weiteres über das *künstliche Coniin.* Etwa $^1/_4$ Kilo Butyraldehyd war während der Sommermonate mit weingeistigem Ammoniak der Sonnenhitze ausgesetzt worden. Bei der Verarbeitung der gebildeten Butyraldine erwies sich die im vorigen Jahre angewandte Trennung mittels Platinchlorids nicht als praktisch. Man entfernte zunächst Weingeist, Ammoniak und nicht angegriffenen Butyraldehyd durch Destillation, erhitzte dann den braunen syrupösen Rückstand einen Tag lang auf 130—150° und trennte dann die flüchtigen Antheile durch Destillation im Wasserdampfstrome. Der harzige Rückstand wurde im verschlossenen Gefässe aufs Neue gegen 200° erhitzt und wieder mit Wasserdampf destillirt. Im öligen Destillate trennte man die basischen Antheile von den reichlich vorhandenen Kohlenwasserstoffen durch Salzsäure, fällte durch Kali und trennte dann durch öftere fractionirte Destillation in Wasserstoffatmosphäre. So erhielt man allmälig eine zwischen 166 und 170° constant siedende Portion, Zwischenproducte von 175—195° und aufs Neue constant siedende Antheile zwischen 205 und 215°. Der bei 166—170°, meist gegen 168° übergehende Antheil zeigt die Zusammensetzung des Coniins, $ϴ_8H_{15}N$. Dieses künstliche Coniin stimmt in allen chemischen Eigenschaften mit dem natürlichen überein und wirkt auch ebenso energisch auf den Organismus wie dieses. Was die physikalischen Eigenschaften betrifft, so ist der Siedep. 168—170° derjenige des natürlichen Coniins; das spec. Gew. 0,893 bis 0,899 bei 15°. Der Ausdehnungscoëfficient fand sich bei der künstlichen Base etwas grösser, die Löslichkeit in Wasser etwas geringer als bei der natürlichen. Die hauptsächlichste Differenz ist aber die, dass das künstliche Alkaloid kein Rotationsvermögen besitzt. Vf. nennt letzteres *Paraconiin.* Der oberhalb 200° siedende Antheil der flüchtigen Basen enthält die vom Tetrabutyraldin, $ϴ_{16}H_{29}Nϴ$, sich ableitende Base $ϴ_{16}H_{27}N$. Die von Lubavin aus dem Valeraldehyd erhaltene Base $ϴ_{10}H_{19}N$ ist nach dem Vf. ohne Zweifel das dem Valeraldehyd entsprechende Paraconiin (Ber. Chem. Ges. **5**. 42.)

M. Nencki, Untersuchung über die *Harnsäuregruppe.* Bei der vom Vf. früher (C.-Bl. 1871. 692) beschriebenen, aus Alloxan u. Sulphoharnstoff durch Einwirkung der schwefligen Säure entstehenden Sulphopseudoharnsäure entseht als Nebenproduct ein neuer Körper, von dem man die grösste Ausbeute erzielt, wenn man die Temperatur des Oelbades 160° nicht übersteigen lässt. Der Körper hat die Zusammensetzung $N_4ϴ_6Sϴ_3H_4$ und entsteht durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf die Sulphopseudoharnsäure. Vf. nennt ihn *Urosulphinsäure.* Wird das Erhitzen der Sulphopseudoharnsäure bei höherer Temperatur fortgesetzt, so entweicht schweflige Säure, die Ausbeute an Urosulphinsäure ist eine viel geringere und aus der sauren Lauge scheidet sich beim Eindampfen ein neuer schwefelhaltiger Körper aus, der wahrscheinlich ein Reductionsproduct der Urosulphinsäure ist. — Das schön krystallisirende Kaliumsalz erleichtert wesentlich die Darstellung der Urosulphinsäure. Dieselbe steht in ihrem chemischen Verhalten zwischen der Harnsäure und dem Xanthin und ist eine schwache einbasische Säure. Metalloxyde für sich oder in Gegenwart von Ammoniak sind nicht im Stande, ihr Schwefel zu entziehen. Durch Natriumamalgam erhält man aus ihr eine in seideglänzenden Nadeln krystallisirende, in heissem Wasser leicht lösliche schwefelhaltige Verbindung, die sich jedoch den schwefelentziehenden Agentien gegenüber als beständig erwies. Mit Wasser 5 Stunden auf 200° erhitzt, wird die Urosulphinsäure nicht verändert, ebenso mit wässrigem Ammoniak, erst bei länger fortgesetztem Erhitzen findet eine vollständige Zersetzung Statt. (Ber. Chem. Ges. **5**. 46.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Pflanzen- und Thierchemie.

Ferd. Weigelin, Ueber die *Alkaloide der Sabadillsamen.* Vf. hat auf Veranlassung von Dragendorff die Sabadillsamen einer erneuerten chemischen Prüfung unterzogen, welche dahin führte, dass drei verschiedene Alkaloide darin aufgefunden wurden, nämlich ausser dem *Veratrin* noch das darin bereits durch Couerbe aufgefundene *Sabadillin* und ein drittes, das mit dem Namen *Sabatrin* belegt wurde, weil es gewissermaasen die Mitte zwischen dem Sabadillin und Veratrin hält. Das Darstellungsverfahren der drei Körper war im Wesentlichen das früher von Couerbe benutzte, mit einigen Modificationen: $3^1/_2$ Kilogrm. von den Kapseln befreiter zerstossener Sabadillsamen wurden 2 mal mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, die vom Fette befreiten vereinigten Flüssigkeiten eingeengt und mit dem 3fachen Volum 80 p. c. Alkohol zur Fällung der schleimigen Substanzen 24 Stunden hingestellt, dann der Alkohol abdestillirt und die rückständige Wasserlösung filtrirt, das Filtrat wiederholt in der Siedehitze mit Ammoniak gefällt, worauf heiss filtrirt und mit kochendem Wasser ausgewaschen wurde. Der dabei entstehende körnige Niederschlag verlor durch nochmaliges Lösen und Fällen durch Ammoniak in der Siede-

hitze nur zum Theil die ihm anhaftende schmutziggelbe Farbe, die auch durch Wiederauflösen und Behandeln mit Thierkohle nicht beseitigt wurde. Zur Befreiung von dem durch COUERBE als „le Vératrin“ bezeichneten Körper wurde er in Aether gelöst; die Lösung hinterliess beim Verdunsten ein röthlich gelbes Harz, das durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser als weisses Pulver erhalten wurde. Das nach der Fällung mit Ammoniak erhaltene Filtrat wurde mit Amylalkohol ausgeschüttelt, letzterer durch Abdestilliren und spontanes Verdunsten entfernt, der schwarze Rückstand in Alkohol gelöst, die Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und mit Thierkohle digerirt, nach Verjagen des Alkohols die eingeengte wässerige Flüssigkeit heiss mit Ammoniak versetzt. Es entstand dadurch neben einer geringen Menge weisslicher Flocken unreinen Veratrins ein zusammengeballter harzartiger Körper, der von der Flüssigkeit getrennt nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen mit Aether behandelt wurde, wodurch eine hellröthliche Substanz (Sabatrin) ausgezogen wurde. Der vom Aether nicht afficirte Theil wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht und die gelbe wässrige Lösung verdunstet, wobei sie rundliche ölige Tropfen absetzte und einen harzigen hellbraunen röthlichen Rückstand (Sabadillin) gab, aus welchem die färbende Substanz (Résinigomme od. Monohydrate de Sabadilline?) leicht in Wasser überging. Die stark dunkelgefärbte, durch Lösen des rohen Veratrinniederschlages in schwefelsäurehaltigem Wasser entstandene Flüssigkeit wurde nach Ausfällung des Veratrins durch Ammoniak gleichfalls mit Amylalkohol ausgeschüttelt, nach dessen Verdunsten ein schwarzbrauner Rückstand blieb, der sich in schwefelsäurehaltigem Wasser nur zum Theil mit hellgelber Farbe löste. Ein anderer Theil blieb als schwarzer pechartiger Körper, der sich in Alkohol leicht mit dunkelbrauner Farbe löste, von Aether, Wasser und verdünnten Säuren nicht aufgenommen wurde, zurück, welcher wegen der geringen Menge, in der er erhalten wurde, nicht genauer untersucht ist. *Sabadillin* konnte vom Vf. und DRAGENDORFF aus wässriger und alkoholischer Lösung nicht krystallisirt erhalten werden, wohl aber aus Benzin. Es ist nicht, wie COUERBE angiebt, absolut unlöslich in Aether; auch wird es durch Schwefelsäure nicht verkohlt, sondern giebt eine gelbe, in Blutroth und später in Carmoisinroth übergehende Lösung. Gegen Salzsäure verhält es sich beim Kochen genau wie Veratrin und lässt sich mittels dieser Reaction in sehr kleinen Mengen nachweisen. Von Ammoniak wird es, wie bereits HÜBSCHMANN angiebt, nicht gefällt, ebenso wenig aber durch kohlensaures Kali, welches nur in kochender stark conc. Lösung (1 : 5) Trübung bedingt. In Benzin, Amylalkohol, Petroleumäther und Chloroform löst es sich und geht aus saurer Lösung am besten in Amylalkohol, aus alkalischer reichlich in alle vier Mittel über, worin es mit dem Veratrin übereinstimmt. Durch zweifach chromsaures Kali, Schwefelcyankalium, Ferridcyankalium, phosphorsaures Natron, Palladiumchlorür, Pikrinsäure, Kaliumiridiumchlorid, Quecksilberchlorid, Jodkalium und Platinchlorid wird mässig verdünnte neutrale Sabadillinlösung nicht verändert. Phosphorwolframsäure bringt einen schwachen Niederschlag, Kaliumcadmiumjodid schwache Trübung hervor. Es reizt nicht zum Niesen, bringt bei Fröschen keine Brechwirkung hervor, und wirkt beschleunigend auf die Herzthätigkeit. Die entgegengesetzten physiologischen Resultate von WEYLAND und BUCHHEIM erklären sich wohl daraus, dass sie mit käuflichem, stets unreinem Sabadillin, welches grosse Mengen Veratrin enthielt, angestellt wurden. Aus 20 Grm. Sabadillin von MARQUARD konnten über 8 Grm. in Aether gelöst werden und waren nicht Sabadillin. Die Elementaranalyse führte zu der Formel $Є_{41}H_{66}N_2Θ_{13}$ ($Є = 12$, $Θ = 16$). Das Sabadillingoldchlorid, $Є_{41}H_{66}Θ_{13}H_2Cl_2 + Au_2Cl_6$, ist amorph, das salzsaure Sabadillin farblos, gummiartig, leicht zerreiblich, desgleichen schwefelsaures Sabadillin. Die bei der Darstellung des Sabadillins in Wasser übergegangene rothe Substanz, durch Verdunsten der wässrigen Lösung erhalten, ist kein Sabadillinhydrat, sondern stimmt in der Elementarzusammensetzung mit dem Sabadillin überein, dessen wässrige Lösung beim Eindampfen sich allmälig röthet und am Rande rothe Oeltropfen absetzt. Bei Behandeln des käuflichen Sabadillins mit Aether wurde eine Masse in Lösung gebracht, die nach dem Verdunsten des Aethers als gelblich weisse, schaumig amorphe, leicht zu einem Pulver zerreibliche Masse zurückblieb, welche kein Niesen erregte, somit kein Veratrin war. Sie löste sich in Wasser, besonders beim Erwärmen, leicht auf, die Lösung reagirte stark alkalisch, sättigte Säuren und wurde vom Ammoniak gleich einer Sabadillinlösung nicht afficirt. In ihren sonstigen Reactionen, sowohl chemischen als physiologischen, zeigte sie dasselbe Verhalten wie Sabadillin. Diese Substanz ist das neue Alkaloid *Sabatrin*, mit der Formel $Є_{51}H_{86}N_2Θ_{17}$. Es liefert zwei Goldverbindungen, deren eine amorphe $Є_{51}H_{86}N_2Θ_7H_2Єl_2 + Au_2Cl_6$ ist, während die beim längeren Stehen erhaltene krystallinische Verbindung $5(Є_{51}H_{86}N_2Θ_7H_2Cl_2) + 11 Au_2Cl_3$ repräsentirt. Das salzsaure und schwefelsaure Sabatrin gleichen den analogen Verbindungen des Sabadillins. Wie das Sabatrin bei der Darstellung der Sabadillalkaloide erhalten wurde, ist bereits angegeben. Bei den älteren Darstellungsweisen des Veratrin (kaltem Ausfällen mit Ammoniak) bleibt ein nicht geringer Theil des Alkaloids in Lösung und bedingt das Auswaschen des gelatinösen Niederschlages ebenfalls Verluste. Nach den von den Pharmakopöen gegebenen Darstellungsvorschriften (Extraction mit Alkohol oder säurehaltigem Wasser, Entfärben mit Thierkohle und Fällen mit Alkali) wird stets ein Präparat erhalten,

das Sabadillin und Sabatrin enthält. Auch das käufliche Veratrin ist stets unrein, der als „le Vératrin" von Couerbe, von Liebig später als *Helonin* bezeichnete Körper existirt nicht; die auf die von Couerbe angegebene Weise erhaltene Substanz erwies sich als verunreinigtes Sabadillin. Das *Veratrin* kann in 2 verschiedenen Modificationen auftreten, von denen die eine in Wasser leicht löslich ist (vielleicht darf Analoges vom Sabadillin gesagt werden). Sowohl das nach der Vorschrift von Merck krystallinisch erhaltene Veratrin als dessen lösliche Form, welche hinsichtlich ihrer chemischen und physiologischen Reactionen übereinstimmen, geben bei der Elementaranalyse Zahlenwerthe, welche die Formel $C_{52}H_{86}N_2O_{15}$ rechtfertigen, so dass also der Stickstoffgehalt des Veratrins viel niedriger ist, als man früher annahm. (N. Jahrb. Pharm. **37.** 94.)

W. F. de l'Arbre, Verbindungen der *Alkaloide mit Gallensäuren.* Im Jahre 1868 machte Malinin darauf aufmerksam, dass Chinin mit Gallensäure ein sehr schwer lösliches Salz bilde, das unzersetzt den Tractus passiren müsse und widerrieth deshalb die innere Anwendung des Chinins. Ausführlich hat jetzt Vf. unter Dragendorff's Leitung die Einwirkung der Galle und Gallensäure auf Alkaloide studirt und giebt darüber die folgenden Resultate: 1. Beim Zusammenkommen von Rinds-, Schwein- und Hundegalle, desgleichen von glyko-, hyoglyko- und taurocholsaurem Natron mit löslichen Salzen des Strychnins, Brucins, Chinins, Cinchonins und anderer Alkaloide, Veratrin, Emetin, Chinidin bilden sich Verbindungen, die meistens in Wasser schwer löslich sind. Ein Theil dieser Verbindungen ist entstanden durch vollen Austausch der mit der Gallensäure verbunden gewesenen Base (Natron) mittels Alkaloid. Andere Niederschläge der gallensauren Alkaloide enthalten einen Ueberschuss von Alkaloid oder Gallensäure. 2. Ein solcher Ueberschuss von Gallensäure findet sich oft, wenn eine mit Essigsäure neutralisirte, und stets, wenn eine damit übersättigte Lösung von gallensaurem Natron zur Fällung angewendet wird. Bei den Niederschlägen der Schweinegalle und des hyoglykocholsauren Natrons ist fast überall ein Säureüberschuss. 3. Die Verbindungen der Alkaloide mit Gallensäure sind theils amorph, theils krystallinisch. Namentlich sind krystallinische Morphin- und Strychninsalze der Glykocholsäure, ein krystallinisches Brucinsalz der Hyoglykocholsäure und eine krystallinische Verbindung des Morphins mit Taurocholsäure beobachtet. Die amorphen Niederschläge sind meistens schon bei gewöhnlicher Temperatur terpentinartig, klebrig und die krystallinischen werden es bei erhöhter Temperatur. 4. Alle diese Verbindungen werden schon durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure zu Gallensäure und salzsaurem Alkaloid zerlegt, am schwersten bei Hyoglykocholsäure. Die Niederschläge entstehen aber auch bei Gegenwart von Salzsäure dann, wenn diese durch reichlicher zugesetzte Gallenbestandtheile neutralisirt wurde. Die Verbindungen der Alkaloide mit unserer Gallensäure können im Magen zerlegt — das Alkaloid in leicht resorbirbare Form gebracht werden, aber es kann auch lösliches Alkaloidsalz durch reichlichen Gallenerguss zersetzt — das Alkaloid gefällt werden. 5. Ammoniak und andere Basen zersetzen die gallensauren Salze der Alkaloide theils völlig unter Abscheidung der freien Alkaloides, theils nur partiell, indem sie eine gewisse Menge des Alkaloides in Wasserlösung lassen. 6. Alle, auch die am schwersten löslichen Verbindungen der Alkaloide (Chinin) mit Gallensäuren, lösen sich im Ueberschusse von Galle oder Solution von gallensaurem Salze. Wenn im Darme oder in der Leber auch vorübergehend ein schwer lösliches Salz gebildet wäre, so muss es, in dem Maasse als neue Galle damit in Berührung kommt, in Lösung gehen. Da übrigens die Verbindungen des Strychnins mit den Gallensäuren nicht gerade schwer löslich sind, können sie das lange Verweilen dieses Alkaloides in der Leber, von dem man sich häufig überzeugen kann, und gewisse cumulative Wirkungen, die man daraus erklären möchte, nicht ausschliesslich bedingen. 7. Die Lösungen unserer gallensauren Alkaloide in überschüssiger Galle, resp. überschüssigem gallsauren Natron, gestatten eine Diffusion von Alkaloid. Selbst die reinen Verbindungen ohne solchen Ueberschuss diffundiren. Die Gallensäuren können eine Resorption der Alkaloide vom Darme aus vielleicht etwas verlangsamen, aber nicht verhindern. Auch bei eingenommenem Curarin kann die geringe Wirksamkeit nicht durch Einwirkung von Gallensäuren erklärt werden. 8. Das glykocholsaure Strychnin wirkt, mit überschüssiger Galle gelöst, Fröschen subcutan injicirt, zwar etwas weniger energisch als salpetersaures Strychnin, aber die Differenz ist nicht so bedeutend, dass dadurch die geringere Wirksamkeit des Strychnins erklärt werden könnte, welches nach dem Verweilen in der Leber sich im Thierkörper verbreitet. 9. Gallensaures Chinin wirkt quantitiv gleich mit dem salzsauren. 10. Die Verbindungen der Gallensäuren mit Morphin, Nicotin und Coniin sind leicht löslich. (N. Jahrb. Pharm. **37.** 99.)

Pharmacie.

Rob. Fairthorne, Bemerkungen über das im amerikanischen Handel vorkommende *Chloralhydrat.* In Philadephia kommt es in drei verschiedenen Zuständen vor. Das aus deutschen Fabriken stammende bildet verschieden grosse platte Massen. Eine zweite Form zeigt tafelförmige rhomboidale Krystalle. Das amerikanische Hydrat besteht meist aus

kleinen nadelförmigen Krystallen. Wird ein wenig Choralhydrat auf einem Objectträger durch Erwärmen geschmolzen, so erstarrt es krystallinisch und zeigt sich bei Vergrösserung theilweise aus rhombischen Tafeln und zum grösseren Theile aus nadelförmigen Krystallen bestehend, welche zu Büscheln glänzender Prismen vereinigt sind. Reines Chloralhydrat fängt beim Erhitzen in einem Esslöffel über der Spiritusflamme nicht Feuer (Rieckher), wohl aber Alkoholat; ersteres verdunstet ohne Rückstand, die wässrige Lösung giebt mit Bleiessig einen Niederschlag. Das Chloralhydrat löst sich leicht in Alkohol, Aether, Terpentinöl, Benzol, Schwefelkohlenstoff und fetten Oelen. Werden gleiche Theile Campher und Chloralhydrat mit einander in einem Gefässe geschüttelt und hingestellt, so bildet sich eine klare Lösung. Durch Mischung von Chloralhydrat und Schwefelsäure wird erhebliche Temperaturerniedrigung bedingt. Sowohl in reinem Chloral als in seiner wässrigen Lösung wird Morphin reichlich aufgelöst; Chinin löst sich in beträchtlicher Menge (1 : 15) in conc. Chloralhydratlösung. Dasselbe gilt von Cinchonin, Strychnin, Veratrin, Aconitin und Atropin. Die genannte Chininlösung fluorescirt, jedoch minder stark als wässrige Chininsulphatlösung. Durch Mischen von Chloralhydrat und Glycerin bildet sich in wenigen Stunden eine krystallinische Substanz. Chloralhydrat ist ein gutes Lösungsmittel für Campher und Carbolsäure, der Geruch der letzteren wird dadurch sehr abgeschwächt und ihr Lösungsvermögen in Wasser sehr erhöht; bei Zusatz der letzteren Lösung zu Schwefelsäure bildet sich eine rosarothe feste Masse. Benzoësäure löst sich bei gelindem Erwärmen in Chloral, die abgekühlte Lösung bildet schöne glänzende Krystalle. Wird Chloralhydrat zu einer conc. Lösung von Kaliumdichromat gesetzt und erhitzt, so bildet sich nach Zusatz von Salpetersäure allmälig blaue Farbe; bei Zusatz von Ammoniakflüssigkeit in grösserem Ueberschusse geht die Farbe in Johannisbeerroth über. Chloroform in dieser Weise behandelt, giebt eine dunkle Orangefarbe, die sich bei Zusatz von Ammoniak nicht ändert. Kaustisches Natron zur Mischung von Chromsäure und Chloral gefügt, färbt dieselbe hellgrün, kaustisches Kali blau. Wird Alkohol mit einer Lösung von Kaliumdichromat und Salpetersäure erhitzt, so bildet sich nach Zusatz überschüssiger Natronlauge eine grüne Farbe, die rasch in Braun übergeht. (N. Jahrb. Pharm. **37.** 100.)

Kohlmann, Ueber die Darstellung *concentrirter destillirter Wässer.* Um Aqua Melissae, Aqua Tiliae und Aqua Chamomillae darzustellen, übergiesst man 2000 Th. der getrockneten Substanz mit 8000 Th. gewöhnlichen Wassers, lässt 12 Stunden stehen, destillirt davon 1000 Th. ab, vermischt das Destillat mit 250 Th. Spiritus (0,835), zieht hiervon wiederum 1000 Th. durch Destillation ab und filtrirt nach dem Erkalten. Um Aqua Sambuci zu bereiten, verfährt man ebenso, nur mit der Abweichung, dass statt 2000 Th. Vegetabil nur 1000 in Anwendung gebracht werden. Die so erhaltenen Wässer sind zehnfach concentrirt. (N. Jahrb. Pharm. **37.** 113.)

E. v. Gorup-Besanez. Bemerkungen zu Flückiger's Mittheilungen über das Vorkommen des *Pyrocatechins in Kino.* Berichtigung einer irrthümlichen Auffassung der Worte des Vf. von Seiten Flückiger's. (Ber. chem. Ges. **5.** 47.)

Uloth, Ueber *Condurango.* Dieses Arzneimittel, angeblich gegen den Krebs, welches von Amerika aus importirt wird, ist auf Grund vielfacher Versuche als zu genanntem Zwecke wirkungslos erkannt worden. Vf. hat verschiedene Proben desselben mikroskopisch untersucht. (N. Jahrb. Pharm. **37.** 65.)

E. Schmidt, Zur Chemie der *Sarracinea purpurea.* Die chemischen Bestandtheile von Sarracinea purpurea, dem bekannten indianischen Mittel gegen die *Pocken,* sind Pflanzenfaser, Gummi- und Eiweissstoffe, Harze, ein eigenthümlicher, saurer Farbstoff, der mit Alaun einen schönen gelben Lack giebt, sich gut in Alkohol, wenig in Aether und Benzin löst (*Sarraceniasäure*), Gerbstoff, Fett und Wachs, 11,43 p. c. Wasser und 3,32 p. c. Asche, bestehend aus kieselsaurem, phosphorsaurem und schwefelsaurem Kalk und Kali und Spuren von Chlorüren. (Gaz. méd. de Strassbourg **7.** 78; N. Jahrb. Pharm. **37.** 98.)

Flückiger, Ueber *Semen Harmalae.* (N. Jahrb. Pharm. **37.** 111.)

Gunning und **de Vrij,** Ueber die ersten in den Handel gebrachten *Chinarinden von Java.* (N. Jahrb. Pharm. **37.** 109.)

Kohlmann empfiehlt zur Bereitung von *Oleum jecoris aselli ferratum* ölsaures Eisenoxyd in Leberthran aufzulösen. Man verdünnt 234 Th. Eisenchloridflüssigkeit mit 500 Th. destillirten Wassers, löst andererseits 975 Th. gepulverte reine Oelseife in einer Mischung aus 2500 Th. Weingeist mit 1000 Th. destillirten Wassers, filtirt dieselbe und setzt sie, oder so viel derselben zu jener Eisenchloridlösung, bis die Flüssigkeit neutral ist. Man erwärmt hierauf dieselbe, bis sich die Eisenseife cohärent zeigt, trennt die wässerige Flüssigkeit von derselben, übergiesst sie mit so viel Leberthran, dass das Gesammtgewicht 500 Th. beträgt, erwärmt bis zur Lösung und filtrirt. (N. Jahrb. Pharm. **37.** 115.)

L. Carius hat zu Folge einer chemischen Prüfung des *Ozonwassers* aus der Fabrik von Krebs, Kroll u. Co. folgendes Gutachten abgegeben: Das Präparat war in mit Glasstöpseln dicht verschlossenen Gefässen übersandt und stellte eine farblose Flüssigkeit dar. „Ozon ist analytisch charakterisirt durch seinen eigenthümlichen Geruch und seine oxydirenden Wirkungen auf viele organische und unorganische Körper. Letztere Eigenschaft theilt es

mehrfach mit anderen Körpern, von denen hier nur salpetrige Säure und Wasserstoffsuperoxyd in Betracht kommen, sogar so, dass es wohl kaum möglich ist, zu entscheiden, ob nicht neben Ozon auch allerdings überaus kleine Mengen der beiden letzten Körper die genannte Reaction mit veranlasst haben, während nur irgend erhebliche Mengen salpetriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd sich sicher neben Ozon nachweisen lassen. Das Ozonwasser gab folgende analytische Resultate: 1. Die Flüssigkeit zeigte stark und unverkennbar den Geruch nach Ozon. 2. Aus einer Lösung von Jodkalium schied das Ozonwasser so reichlich Jod ab, dass die Flüssigkeit nach Zusatz von Stärke tief dunkelblau gefärbt wurde; ebenso wurde in dem über dem Ozonwasser befindlichen Gase Jodkaliumstärke-Papier rasch gebläut. 3. Auf Zusatz von Thalliumoxydullösung zu dem Ozonwasser entstand nach einiger Zeit eine braune Abscheidung von Thalliumoxyd; ebenso wurde in dem Gase über dem Wasser ein Thalliumoxydulpapier bald gebräunt. (In ähnlicher Weise würde von dem Wasser oder in dem Gase über dem Wasser Bleipapier gebräunt, Schwefelbleipapier und Indigo entfärbt u. dgl. m.) 4. Blaues sehr empfindliches Lackmuspapier wurde in dem Wasser in Zeit von 15 Min. vollständig entfärbt, dabei nahm dasselbe gegen Ende eine gelblichröthliche Färbung an, welche aber nicht als von der Anwesenheit einer Säure herrührend erkannt werden konnte. 5. Etwa 100 C.-C. des Wassers mit reinem Aethyläther und etwas saurem chromsauren Kali geschüttelt, gaben keine erkennbare blaue Färbung des Aethers. Nach 1—4 ist unzweifelhaft festgestellt, dass das Wasser Ozon enthält, während die Abwesenheit freier Säuren (4) diejenige von Säuren des Stickstoffes (hier kömmt nur noch Salpetersäure in Betracht) in irgend erkennbaren Mengen beweist. Endlich ist nach 5 die Anwesenheit erheblicher Mengen von Wasserstoffsuperoxyd ausgeschlossen. — Ueber die Quantität des in dem Wasser enthaltenen Ozons kann nach vorliegenden Versuchen keinerlei Schluss gemacht werden, nur glaube ich annehmen zu dürfen, dass der Ozongehalt des Wassers kein sehr geringer sein kann, was sogar ziemlich sicher aus der Intensität der genannten Reactionen folgt. Nachdem Blattsilber drei Tage und eine Nacht in dem mit Ozonwasser gefüllten Gefässe verweilt hat, finde ich, dass die anfänglich erwartete Bildung von schwarzem Silbersuperoxyd dennoch stattfindet. Das Blattsilber, etwa 2 Quadr.-Cmtr., ist schon etwa $^1/_4$ zerfallen und geschwärzt. Auch diese wichtige Reaction hat also ein positives Resultat geliefert und beweist schärfer als alles Andere die Gegenwart erheblicher Mengen Ozon in dem Wasser. Die Verwendung des Ozonwassers wird eine quantitative Bestimmung seines Ozongehaltes unabweisbar nothwendig machen." (Pharm. Centralh. **13.** 100.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Ed. Drechsler, Ueber den *Bauxit* aus der Wochein in Krain. Von diesem Lager werden jetzt schon jährlich ca. 30000 Ctr. exportirt. Eine vom Vf. untersuchte Probe besass eine geringe Härte und bestand aus 2 Partien, von denen die eine dunkelroth, die andere lichtroth erschien. Durch die Behandlung mit conc. Schwefelsäure liess sich derselbe unter gewöhnlichen Umständen nur langsam aufschliessen und es blieb bei einem Versuche nach einmaliger Behandlung mit der genannten Säure ein 14 p. c. betragender Rückstand, der allerdings durch wiederholte Digestion mit Schwefelsäure weiter gelöst werden konnte. Durch Schmelzen mit schwefelsaurem Kali oder durch Behandlung mit Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohre konnte dieser Bauxit leicht und vollkommen aufgeschlossen werden. Zur Analyse wurden sowohl die dunkeln als auch die lichter gefärbten Theile des Minerals getrennt angewendet und folgende Resultate erhalten:

	I. dunkelgef. Theil p. c.	II. lichtgef. Theil p. c.
Thonerde	63,16	72,87
Eisenoxyd	23,55	13,49
Kieselsäure	4,15	4,25
Wasser	8,34	8,50
Kali, Natron, Lithion	0,79	0,78
Titansäure	Spur	Spur

Die Analyse, welche ähnliche Resultate ergab, wie die C.-Bl. 1868. 32 erwähnten Untersuchungen von Feistritz, zeigt, dass der Thonerdegehalt des Bauxits (Wocheinits) ein sehr hoher ist, und dieser Thonerdegehalt lässt denselben als ein zur Darstellung von Thonerdepräparaten, als Alaun, Thonerdenatron, schwefels. Thonerde etc. sehr geeignetes Mineral bezeichnen, wogegen aber bemerkt werden muss, dass die analysirten Proben des Krainer Bauxits sehr viel Eisenoxyd enthielten, welches allerdings einen störenden Einfluss auf die Verwendung dieses Rohmaterials für die chemische Industrie hat. (Oesterr. Ztg. **20.** 92.)

C. Aeby hat verschiedene *städtische Grundwasser* (Magdeburger Trinkwasser drei Sorten, Berner Trinkwasser 11 Sorten und Drainwasser) untersucht und darin die freie und halbgebundene Kohlensäure, Kalk, Magnesia, Salpeters., salpetrige Säure, Schwefelsäure, Ammoniak, Chlor, Kali und Natron bestimmt. (Ann. Chem. Pharm. **160.** 303.)

7. Analytische Chemie.

A. Wagner, *Härtebestimmung des Wassers.* Die Untersuchung des Wassers bezüglich der Verwendbarkeit desselben für technische Zwecke hat man bisher gewöhnlich in der Weise ausgeführt, dass man den Härtegrad desselben mittels Seifenlösung bestimmte. Nun haben aber SCHNEIDER (1864), REICHARDT (1870) und neuerdings GRAEGER die Unbrauchbarkeit dieser Methode nachgewiesen. Vf. bestätigt dies abermals, indem seine Resultate ihm gezeigt haben, dass diese Methode selbst in den Händen geübter Fachtechniker nur unbrauchbare Resultate liefert. Das einzige zuverlässige Instrument für die Untersuchung des Wassers (welche nur von Chemikern, nicht von sog. Praktikern ausgeführt werden soll) ist die Wage. Dampft man selbst nur kleine gemessene Quantitäten Wasser ab, so kann man die Abdampfungsrückstände wägen und mit aller Sicherheit für die Resultate gut stehen. Zur Untersuchung des Wassers mit Hülfe der Wage genügen zwei Gewichtsbestimmungen, sowohl für technische als auch für wissenschaftliche Untersuchungen: 1. Bestimmung der Gesammtmenge der im Wasser gelösten Salze durch Abdampfen. 2. Bestimmung der an und für sich im Wasser löslichen Salze. Subtrahirt man 2. von 1., so erhält man das Gewicht der mittels der freien Kohlensäure gelösten Erden, entsprechend der temporären Härte. (Bayr. Ind.- und Gew.-Bl. 1872. 5.)

Ed. Meusel beschreibt einen *Apparat zur Prüfung des Petroleums und des Solaröls*, der auf demselben Principe beruht, welches VAN DER WEYDE kürzlich zu gleichem Zwecke vorgeschlagen hat (C.-Bl. 1871. 789). Der Apparat besteht aus einem 150 C.-C. fassenden Kolben, in dessen Hals ein Bürettenrohr, mit der engen Oeffnung nach unten bis beinahe auf den Boden reichend, eingeschliffen oder durch einen Kork befestigt ist. Ausserdem hat es noch oben seitlich ein Thermometer. Man füllt den Apparat mit dem zu prüfenden Petroleum, Solaröl oder Ligroin bis zu einer Marke in dem Rohre an und erwärmt. Etwa vorhandenes Gas sammelt sich in dem Kölbchen und treibt die Flüssigkeit in der Röhre in die Höhe. Man kann auf diese Weise Gase und leicht siedende Kohlenwasserstoffe leicht entdecken. Man kann den Apparat auch mit Vorzug für die Bestimmung des Solaröles anwenden, bei welchem die Bestimmung des spec. Gew. eine Mischung von leichten und ganz schweren Kohlenwasserstoffen nicht von richtigem Solaröl zu unterscheiden vermag. Im letzteren Falle dient hauptsächlich die Ausdehnung zur Werthbestimmung. Petroleum, sog. gereinigtes, welches mit diesem Apparate bei 60° Gasblasen zeigt, brennt in den gewöhnlichen Lampen mit kleiner, leicht russender Flamme. Der Apparat zeigt ½ p. c. Ligroin im Petroleum an. (Pol. Centralbl. **26.** 310.)

B. Hirsch berichtet über die Untersuchung eines vergifteten Kuchens; er fand arsenige Säure und Schwefelarsen darin. (N. Jahrb. Pharm. **37.** 69.)

8. Technische Chemie.

Metallurgie.

Chr. P. Williams, *Metallverluste durch Verflüchtigung bei Hüttenprocessen.* (Berg- u. Hüttenm.-Ztg. **30.** 431; Oesterr. Ztg. **20.** 74; C.-Bl. 1871. 376.)

Th. Drown, Ueber die Mittel zur Herstellung eines *gleichmässigen Bessemerstahles.* (Pol. Journ. **203.** 286; C.-Bl. 1872. 89.)

Boussingault, Ueber den *Siliciumgehalt von Eisen und Stahl.* Die Resultate seiner Untersuchungen sind folgende:

Schwedisches Stangeneisen 1. Pr.	0,164
„ „ 2. Pr.	0,187
Puddeleisen von Unieux, Loire-Dep., aus Roheisen von Ria, Dep. d. Ostpyrenäen	0,093
do. do. 2. Probe	0,090
Kratzendraht	0,190
Blumenmacherdraht	0,230
Gussstahl mit Glockenmarke von Unieux, vorzügliches Material für Werkzeuge, enthält in der Regel 1 p. c. gebund. Kohlenstoff	0,070
Ausgereckter und zweimal cementirter Gussstahl mit 1,13 p. c. geb. Kohlenstoff und 0,55 p. c. Graphit	0,440
Chines. Stahl von sehr ord. Qualität, mit 0,65 p. c. geb Kohlenstoff	0,070
Weicher Gussstahl von Unieux zur Fabrication von Gewehrläufen mit 1,5 p. c. geb. Kohlenstoff	0,093
Gussstahl f. Wagenfedern mit 0,9 p. c. geb. Kohlenstoff	0,094
Krupp'scher Gussstahl, ausgereckt	0,440
Wolframgussstahl von Unieux, mit 0,96 p. c. geb. Kohlenstoff	0,093
Uhrfederstahl m. 1,09 p. c. Kohlenstoff	0,044
Wootzstahl	0,062
do.	0,078
Graues Roheisen von Ria, 1. Probe	0,140
„ 2. „	0,120
Weisses Roheisen von Ria, 1. Probe	0,33
„ 2. „	0,35
„ 3. „	0,31

In dem indischen Wootzstahle hat Vf. ebenso wenig wie Rammelsberg (C.-Bl. 1870. 424) Aluminium gefunden, welches Faraday darin nachgewiesen haben wollte; die zweite oben erwähnte Wootzstahlprobe mit 0,078 p. c. Silicium erschien nach Korn und Bruch als sehr reiner Stahl, es gelang aber sehr geschickten Arbeitern nicht, dieselbe zu schmieden. Die beiden Proben enthielten 1,67 und 1,5 gebundenen Kohlenstoff, 0,35 und -- Graphit, 0,06 und 0,08 Silicium, Spuren Phosphor und Schwefel. Auf Mangan wurde nicht untersucht. (Ann. Chim. Phys. [4] **22.** 457; D. Ind.-Ztg. 1872. 106.)

Phosphorbronce. In Preussen sind mit der Verwendung der Phosphorbronce (C.-Bl. 1871. 526) zu Geschützen umfassende Versuche angestellt worden. Dieselben ergaben, dass die Herstellung einer gleichmässigen Legierung schwierig und durchaus nicht absolut sicher ist und dass die Widerstandskraft des Metalles keineswegs jene der üblichen Bronce übersteigt. Dieser letztere Umstand trat namentlich bei dem Versuchsschiessen mit einem 15 Cmtr.- Geschütze an den Tag, da dasselbe nach etwa 60—70 Schuss schon Sprünge aufwies, welche seine gänzliche Unbrauchbarkeit zur Folge hatten, andererseits aber die geringe Ausdauer dieses neuen Metalles der hohen Spannkraft der neueren Geschützladungen gegenüber bewies. Man ist in Folge dessen von weiteren Versuchen mit Kanonen aus Phosphorbronce abgestanden und hat auf deren Einführung vollständig verzichtet. (D. Ind.-Ztg. 1872. 108.)

Dürre, Ueber die *Broncegiesserei* in Nürnberg. (D. Ind.-Ztg. 1872. 112.)

Erdmenger, Der *Mansfeld'sche Kupferschieferbergbau.* (Ztschr. für B.-, Hütten- und Salinenwesen **19.** 224.)

Wedding und **Ulrich**, *Kupferextraction aus abgerösteten Schwefelkiesen* in England. (Zeitschr. f. B.-, Hütten- und Salinenwesen **19.** 298.)

Neuere Werke für *Blei-, Silber-, Zink- und Kupfererzeugung* in den Alpenländern: Die Ludwig Kuschel'schen Montanwerke in Feistritz bei Peggau (Steiermark) u. Johannesthal in Unterkrain. (Oesterr. Ztg. **20.** 93.)

Cl. Winkler, Ueber *Talmigold und Talmigold-Schwindel.* (D. Ind.-Ztg.; Polyt. J. **203.** 294.)

Zuckerfabrication.

J. Robert, Verbesserter *Diffusions-Apparat zur Gewinnung des Saftes aus den Runkelrüben.* (Pol. C.-Bl. **26.** 258.)

Afr. Marschall, Weitere Mittheilungen über das *Schröder-Weinrich'sche Schleuderverfahren* und die von Alb. Fesca und Comp. in Berlin zu diesem Verfahren gelieferten *Zucker-Centrifugen.* (Pol. Journ. **203.** 396.)

A. Drummond und **Sterry Hunt**, Verfahren zum *Reinigen des Rohzuckers* von einem Eisengehalte. Zu diesem Zwecke wenden die Genannten Schwefelbarium oder Einfachschwefelcalcium in Verbindung mit schwefelsaurer Magnesia an. Der Auflösung von Zucker (oder dem Syrup) setzt man so viel Kalkmilch zu, dass sie schwach alkalisch wird. Dann wird das Schwefelbarium oder Schwefelcalcium in Pulverform, vorzugsweise aber in Wasser aufgelöst, zugesetzt, indem man das Ganze bei einer Temperatur zwischen 38—65° tüchtig umrührt. Wenn diese Lösung nun einem mit Bleizucker befeuchteten Papier eine dunkle Farbe ertheilt, so ist die Menge des Schwefelbariums (oder Schwefelcalciums) hinreichend; ausserdem muss mehr zugesetzt werden. Nun wird schwefelsaure Magnesia in Lösung zugesetzt, indem man von diesem Salze $1^1/_2$ Pfd. für jedes Pfd. Schwefelbarium od. für jedes $^1/_2$ Pfd. Schwefelcalcium verwendet. Das Ganze wird tüchtig umgerührt und erhitzt. Eine geringe Quantität Blut oder Eiweiss erleichtert die nachfolgende Filtration. Das Ganze wird nun durch ein Filter passirt und ist dann für den nachfolgenden Raffinirprocess fertig. In den meisten Fällen werden 2 oder 3 Pfd. Schwefelbarium (oder beiläufig halb so viel Schwefelcalcium) für die Tonne Zucker ausreichend sein. Die Theorie des Verfahrens ist: Das Eisen, welches als Oxyd in dem Syrup in Lösung gehalten ist, wird durch das Schwefelbarium in Schwefeleisen verwandelt, welches unlöslich ist. Der nachherige Zusatz von schwefels. Magnesia verwandelt alles überschüssige Schwefelbarium in ein sehr unbeständiges Schwefelmagnesium, während der Baryt, wenn solcher angewandt wurde, als ein ganz unlösliches Sulphat abgeschieden wird, welches man mit dem Schwefeleisen durch Filtriren absondert. (Sc. Amer. 1872. 67; Polyt. Journ. **203.** 325.)

H. Eisfeldt und **C. Thumb**, Die *Wiederbelebung der Knochenkohle* in den Zuckerfabriken *mittels Ammoniak* in einem besonderen Apparate, durch welchen das übliche Glühen der Knochenkohle beseitigt wird. Die Anwendung des Ammoniaks zur Wiederbelebung der Knochenkohle ist zuerst vor zwei Jahren von Eisfeldt in den Rübenzuckerfabriken eingeführt worden, und zwar wurde bisher ausschliesslich das bei dem Verdampfen des Rübensaftes in den Verdampfapparaten mit double oder triple effect gewonnene ammoniakalische Destillat des Rübensaftes, das sogen. Brüden- oder Brühenwasser, verwendet. Die Benutzung des Ammoniaks blieb somit auf die Zuckerfabriken beschränkt, welche Rüben verarbeiteten und die Verdampfung in den erwähnten Apparaten bewerkstelligten. Der

oben genannte Apparat, welcher in Bayern patentirt wurde, ermöglicht nun die allgemeine Anwendung des Ammoniaks unter bedeutenden Vortheilen im Vergleiche mit der bestehenden Wiederbelebungsmethode. Er gestattet die Anwendung conc. Ammoniakflüssigkeit ohne einen anderen Verlust als den, welcher durch Undichtheiten in den Zusammenfügungen des Apparates herbeigeführt wird. Und gerade der Umstand, das Ammoniak im conc. Zustande anwenden zu können, hat dem Vf. eine so vollkommene Reinigung der Knochenkohle möglich gemacht, dass das Glühen unterbleiben konnte und dennoch ein besserer Effect der Knochenkohle in der nachfolgenden Filtration erzielt wurde, als er bei der bestehenden Wiederbelebungsmethode erreicht wird. (Polyt. C.-Bl. **26**. 325.)

Fette.

F. Fischer, Ueber *Oelextraction mit Schwefelkohlenstoff.* Gegenüber der aufgestellten Behauptung, dass die Gewinnung von Oelen mittels Schwefelkohlenstoff für die Praxis nicht geeignet sei, weil dieselbe unbrauchbare Rückstände liefere und die mit ihr beschäftigten Arbeiter an Kopfschmerzen litten, erklärt Vf., dass er bei seinem siebenjährigen Wirken im Extrahiren der Oelsamen mittels Schwefelkohlenstoff nur Vortheile im Vergleiche zum Pressverfahren gefunden habe. Es bestehen gegenwärtig in Deutschland allein 5 Fabriken, worunter die Riesaer Oelfabrik von Gottschald als Musterfabrik gelten kann, da sie bei einer jährlichen Verarbeitung von 30000 Ctrn. Oelsamen äusserst schöne Producte, als Maschinen- und Brennöl, liefert, die von keinem anderen Etablissement ähnlich dargestellt worden sind. Die Rückstände, also Rapsmehl, seien so gesucht, dass die Fabrik dieses Jahr den Bedarf gar nicht decken kann. Die Arbeiter leiden daselbst an keinem Kopfschmerze, und könnte das nur in solchen Fabriken geschehen, wo mangelhafte Einrichtungen getroffen sind, so dass sicher das Extractionsverfahren das Pressverfahren vollends verdrängen werde, ähnlich wie bei Rübenzuckergewinnung. In einer späteren Mittheilung erwähnt Vf., dass sich bei der Extraction, nach mehrjähriger Durchschnittsberechnung, auf 100 Kgrm. extrahirter Oelsamen ein Verlust von $^1/_2$ Kgrm. Schwefelkohlenstoff herausgestellt habe; doch rühre dieser Verlust nicht allein von dessen Verflüchtigung, sondern auch von dessen Zersetzung her, die durch den herrschenden Dampfdruck und die Gegenwart von Metallen noch weiterhin begünstigt werde, und zwar in der Weise, dass der Schwefelkohlenstoff $ΘS_2$ sich in einfach Schwefelkohlenstoff ΘS und freien Schwefel zersetze. Ersterer, als nicht condensirbar, trete aus der Kühlvorrichtung in die freie Luft aus, letzterer dagegen lege sich einerseits an die metallenen Gefässwände an und bilde Schwefelmetalle, andererseits löse er sich im vorhandenen Schwefelkohlenstoff. Da nun die Schwefelkupferbildung leichter vor sich gehe, so sei auch der Umstand erklärlich, warum die zur Extraction angewendeten Kupferapparate nach einigen Jahren so angegriffen seien, dass sie zur ferneren Verwendung nicht zu gebrauchen seien, während eiserne Gefässe eine kaum merkliche Abnutzung erlitten. (D. Ind.-Z. 1872. 108. 127.)

G. Schnitzer, Ueber die Anwenduug von *Natronwasserglas in der Seifenfabrication.* Von älteren Versuchen, das Wasserglas für Talg- und Olivenölseifen zu verwenden, ist die Seifenfabrication bald wieder abgekommen, da sich zeigte, dass die genannten Fettseifen an sich schon wegen ihrer grösseren Härte zur Vermischung mit Wasserglas wenig geeignet sind und überdies bei stärkerem Zusatze von Wasserglas gern die Erscheinung des Aussalzens auftritt. Dagegen haben speciell die Palmöl- und Cocosnussölseifen bei Vermischung mit Wasserglas günstige Resultate ergeben, indem dieser Zusatz denselben ausser der Erhöhung der Alkalität besonders eine grössere Härte und Dauerhaftigkeit verleiht. Es ist deshalb vorzugsweise die Toiletteseifenfabrication, welche den ausgedehntesten Gebrauch von Wasserglaszusatz hauptsächlich für die billigen und beliebten weissen, gefärbten und marmorirten Parfümerieseifen macht. Vf. hat zwei Toiletteseifen untersucht, welche 10 resp. 8,5 p. c. Kieselsäure enthielten. Das Palmfett wird bis zur Schmelztemperatur (33 bis 35° R.) erhitzt, sodann Natronlauge von 38° B. eingerührt, bis das Ganze einen gleichartigen Teig bildet, und endlich die Wasserglaslösung in einer Concentration von 36° B. zugemischt. (Polyt. J. **203**. 129.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Zusammensetzung der Haut, die Veränderungen, die sie durch das Gerben erleidet, und die Gährung der Gerbsäure, von A. Müntz. Die Substanz, welche von der Haut während des Anschwellens oder während des eigentlichen Gerbens aufgenommen wird, hat eine von dem Tannin so verschiedene Beschaffenheit, dass man das Leder nicht als Haut + Tannin — Wasser auffassen kann. 100 Gewichtstheile frische Haut mit ungefähr 30 p. c. Trockensubstanz gaben dem Vf. ziemlich 60 Thle. Leder. Der Niederschlag, den man mit Gerbsäure in Leimlösungen erhält, hat eine andere Zusammensetzung. 100 Thle. Leimtrockensubstanz verbinden sich mit 76 Th. Tannin, während, wie oben mitgetheilt, die Trockensubstanz der Haut ihr Gewicht beim Gerben nahezu verdoppelt. Die Zusammensetzung der zu den Versuchen verwandten Haut (vom Dickbeine des Ochsen) war folgende:

Zellgewebe, durch kochendes Wasser nicht angreifbar		3,080
Fett		1,058
Mineralbestandtheile in kochendem Wasser löslich	0,300	0,467
desgl. in kochendem Wasser unlöslich	0,167	
Leimgebende Substanz		95,395
		100,000

Das Zellgewebe der Haut löst sich wie die vegetabilische Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak, nicht in Ammoniak allein. Merkwürdig ist das Verhalten der Mineralbestandtheile während des Anschwellens und während des eigentlichen Gerbens. Während des ersteren Processes findet eine Verminderung aller in der Haut befindlichen Aschenbestandtheile Statt, namentlich trifft dies die Kieselsäure, die beinahe vollständig verschwindet, den Kalk, Thonerde und Eisenoxyd, und die Alkalisalze, während der Verlust an Phosphorsäure nur unbedeutend ist. Während des Aufenthaltes in den Lohgruben nimmt dagegen die Haut alle Aschenbestandtheile, die sie während des Anschwellens verloren hatte, wieder auf, einige in schwächerem Maasse, andere in stärkerem Maasse, namentlich die Phosphorsäure und die Alkalisalze, als der Verlust während des Anschwellens betragen hatte. Dieser Aufnahme von Alkalien und Phosphorsäure in die Haut während des Gerbens entspricht, wie sich der Vf. überzeugt hat, eine Verminderung eben derselben Stoffe in der Lohe. In der sauren Flüssigkeit, welche nach Absorption des Tannins durch die Haut in den Gruben zurückbleibt, hat der Vf. Milchsäure, Essigsäure, Gallussäure, Ameisensäure und wahrscheinlich auch Propionsäure nachgewiesen. (Ann. Chim. Phys. [4] **20.** 309.)

Ueber die Schwefelbestimmung im Thonerdeultramarin, von Stein. Der Schwefelgehalt des Thonerdeultramarins lässt sich, wie Vf. schon früher gezeigt hat, mittels arseniger Säure in der von ihm angegebenen Weise (C.-Bl. 1871. 200) quantitativ bestimmen und zwar leuchtet ein, dass dies mit demselben Grade von Genauigkeit möglich sein muss, der den Arsenbestimmungen in Form von Schwefelarsen zukommt. Es genügt dieser auch für eine derartige Analyse vollständig. Wenn Vf. dessen ungeachtet (a. a. O.) ganz besonders den Kupfervitriol oder an dessen Stelle das Kupferchlorid empfohlen hat, so geschah dies theils aus dem Grunde, weil diese Bestimmung in neutraler Lösung ausgeführt werden kann, theils weil er fürchtete, es möchte bei Anwendung von Kupfervitriol etwas schweflige Säure mit dem Schwefel unlöslich gemacht werden, was durch Anwendung von Kupferchlorid verhindert werden könnte. Als er jedoch mit Hülfe dieses Reagens die Bestimmung auszuführen versuchte, erhielt er keine übereinstimmenden Resultate und fand den Grund davon darin, dass auch das Schwefelkupfer selbst vom Kupferchlorid in schwefelsaures Kupferoxyd verwandelt wird. Das Kupferchlorid eignet sich daher in der That nicht zu dem angegebenen Zwecke. Dagegen hat sich Vf. überzeugt, dass der Kupfervitriol unbedenklich benutzt werden kann, es müsste denn das Ultramarin einen ungewöhnlich hohen Gehalt an schwefliger Säure be itzen. Ein Ultramarin z. B., welches mit essigsaurem Natron zersetzt wurde, lieferte 9,8 p. c. Schwefel, mit Kupfervitriol zersetzt 10,0 p. c. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **4**, 281.)

Umwandlung von Aceton in Hexylenwasserstoff (Dipropyl), von Bouchardat. Bekanntlich entsteht das Pinakon durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoffe auf Aceton zugleich mit *Isopropylalkohol*, u. man kann annehmen, dass es aus 2 Mol. Aceton, welche durch 2 Mol. Wasserstoff zusammengehalten werden, entsteht: $\Theta_{12}H_{14}\Theta_4 = 2(\Theta_6H_6\Theta_2) + H_2$. Dieser Körper geht leicht unter den geringsten oxydirenden Einflüssen wieder in Aceton über und giebt häufig Verbindungen, welche nur 6 Aeq. Kohlenstoff enthalten. Indessen kann man ihn doch als ein normales Derivat eines Kohlenwasserstoffes, des *Dipropylenhydrürs* betrachten, welches 12 Aeq. Kohlenstoff und 14 Aeq. Wasserstoff enthält. Dies ist der Gegenstand der vorliegenden Untersuchung.

1. Krystallisirtes *Pinakonhydrat* wurde sowohl mit Jod und Phosphor unter Gegenwart von Wasser bei seiner Siedetemperatur, als auch mit seinem 25fachen Gewichte gesättigter Jodwasserstoffsäure bei 160° in zugeschmolzenen Röhren behandelt. In beiden Fällen bildet sich ein Gemenge von *Pinakolin* (Anhydrid des Pinakons), $\Theta_{12}H_{12}\Theta_2$, und einem Jodür, $\Theta_{12}H_{11}J$, und geringen Men-

gen von höheren Condensationsproducten des Acetons. Derjenige Theil, welcher bei der Destillation zwischen 142 und 145° übergeht und $^3/_4$ des Rohproductes bildet, giebt bei der Analyse Zahlen für die Formel $\Theta_{12}H_{11}J$. Gleichwohl enthält dieser Körper noch fast 1 p. c. Sauerstoff und es ist schwer, ihn davon ganz zu reinigen, weil er sich sehr schnell während der Destillation verändert. Um sich von der Richtigkeit der obigen Formel zu überzeugen, wurde ein Theil des Körpers mit Zink und wässriger Salzsäure behandelt, wobei sich ein Kohlenwasserstoff bildete, der viel leichter als Wasser und schon unterhalb 100° flüchtig ist; derselbe verbindet sich mit Brom unter Bromwasserstoffentwickelung zu $\Theta_{12}H_{12}Br_2$.

2. *Joddipropylen*, $\Theta_{12}H_{11}J$, wurde mit ungefähr dem 15fachen Volumen bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 270° 3 Stunden lang erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entwich eine kleine Menge mit leuchtender Flamme brennbaren Gases, wahrscheinlich *Propylenwasserstoff*. Die auf der Jodwasserstoffsäure schwimmende Flüssigkeit trennte sich bei der Destillation in zwei Fractionen: Die eine bildete ungefähr $^4/_5$ der Gesammtmenge und ging zwischen 58° und 60° über; die zweite bestand aus einem Gemenge mehrerer Kohlenwasserstoffe und begann erst bei 130° zu sieden. Das bei 59° siedende Product besteht aus einem Kohlenwasserstoff, welcher seinen Haupteigenschaften zu Folge dem gesättigten Kohlenwasserstoffe des amerikanischen Petroleums nahe steht. Es ist Dipropylenhydrür, welches schon von Berthelot erhalten wurde. Dieser Kohlenwasserstoff erstarrt nicht in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz; er verbindet sich nicht unmittelbar in der Kälte mit Brom, wird in der Kälte nicht durch ausgekochte Schwefelsäure angegriffen u. s. w. Die Dichte seines Dampfes wurde = 2,947 gefunden und die Elementaranalyse gab Zahlen für die Formel $\Theta_{12}H_{14}$, es ist also ein Isomeres des Hexylwasserstoffes, welches man durch Hydrogenisirung von Benzin erhält und dessen Siedepunkt zwischen 69 und 70°, also 10° höher liegt. Die Constitution des Dipropylens ist übrigens durch die Art seiner Entstehung sowohl aus Pinakon als auch aus Diallyl hinreichend festgestellt.

3. *Joddipropylen* wird in der Kälte lebhaft durch Brom angegriffen unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure und Abscheidung von Jod. Der Körper, welcher hierbei entsteht, bildet in gereinigtem Zustande schöne bei 142° schmelzbare Krystalle. Er sublimirt, ohne Zersetzung, unterhalb seines Schmelzpunktes. Es ist ein bromirtes Dipropylenbromür von der Formel $\Theta_{12}H_{10}Br_4$, welche mit der des Diallyltetrabromürs übereinstimmt; beide Körper unterscheiden sich indess durch Schmelzpunkt und Krystallform.

Hiernach entsteht aus dem Pinakon unter dem Einflusse kräftiger Hydrogenisirungsmittel ein Kohlenwasserstoff, welcher die doppelte Zahl an Kohlenstoffäquivalenten enthält, als Aceton. Dieser Kohlenwasserstoff ist identisch mit dem, welcher aus den 6atomigen Alkoholen, Mannit und Dulcit, durch die gleichen Agentien erhalten wird. Man weiss übrigens, dass diese zuckerartigen Substanzen unter gewissen Bedingungen Verbindungen geben, welche nur 6 Aeq. Kohlenstoff enthalten. (C. r. **74.** 809.)

Zur Geschichte des Diphenylamins, von Ch. Girard und G. de Laire. Dusart und Bardy nehmen an, dass bei der Bildung von Diphenylamin aus Phenol (durch Einwirkung von Salzsäure und Chlorwasserstoffanilin (C.-Bl. 1871. 819) zuerst Phenylchlorür entsteht, welches dann auf den Salmiak, resp. das Anilin einwirkt und obige Verbindung giebt. Die Vff. haben gezeigt, dass die Intervention des Phenylchlorürs nicht nöthig ist, um die Entstehung des Diphenylchlorürs zu erklären. Man erhitzt in einem geschlossenen Gefässe Chlorwasserstoffanilin 10—12 Stunden lang auf 300—340°. Bei der Oeffnung des Rohres bemerkt man keine Gasentwickelung. Die grünlichbraune Masse wird mit warmem Wasser behandelt und löst sich theilweise. Der ungelöste Rückstand besitzt das Ansehen eines Oeles, welches bei der Abkühlung zu einer Krystallmasse erstarrt. Diese wird gesammelt und mit siedendem, schwach alkalischem Wasser gewaschen, darauf nach dem Erkalten zwischen Fliesspapier gepresst und getrocknet. Man nimmt sie in Aether auf, worin sie sich löst, filtrirt und lässt das reine Diphenylamin sich absetzen. Wenn man so fortfährt, erhält man leicht den 10. Theil von dem Gewichte des angewandten Chlorhydrates an Diphenylamin. Hieraus geht hervor, dass das Chlorwasserstoffanilin sich durch den alleinigen Einfluss der Wärme schon partiell in Diphenylamin umsetzt. Es ist wahrscheinlich, dass auch noch andere Anilinsalze sich ähnlich verhalten. — Dusart u. Bardy haben ebenfalls früher mitgetheilt, dass sie Diphenylamin durch Erhitzen von trocknem sulphophenylsauren Natron mit freiem Anilin auf 225° erhalten haben. Die Vff. haben diese Versuche wiederholt, konnten aber nur dann Diphenylamin erhalten, wenn das Sulphophenylat oder besser das Anilin eine kleine Menge eines Anilinsalzes enthielt. In diesem Falle ist die Entstehung des Diphenylamins auf die Einwirkung des Anilinsalzes auf das Anilin selbst zurückzuführen. Ebenso gelingt die Darstellung des Diphenylamins durch Einwirkung von Phenyljodür oder -bromür auf Anilin nur dann, wenn jene eine Spur freier Säure oder besser, wenn das Anilin eine Spur eines Anilinsalzes enthält.

Endlich haben D. und B. mitgetheilt, dass aus sulphophenylsaurem Natron und Cyankalium Benzonitril entstehe. Obwohl theoretisch eine solche Reaction höchst unwahrscheinlich ist, so haben die Vff. dennoch den Versuch wiederholt. Sie haben in einer gläsernen Retorte 1 Mol. Cyankalium und 1 Mol. sulphophenylsaures Natron erhitzt. Die Masse blähte sich auf und es destillirte eine Flüssigkeit über, welche bald zu einer Krystallmasse erstarrte. Bei der Untersuchung ergab

sich, dass diese nichts anderes war, als Phenol und der Menge nach ungefähr dem in dem Sulphophenylat enthaltenen Phenol entsprach.

In ihrer letzten Mittheilung sagen D. und B. (C.-Bl. 1872. 135), dass sie Diphenylamin durch Erhitzen eines Gemenges von 150 Grm. Phenol, 50 Grm. Salmiak und 25 Grm. Chlorwasserstoffsäure in einem geschlossenen Gefässe auf 310—320° erhalten haben. Die Vff. haben auch diesen Versuch wiederholt. Nimmt man als Ausgangspunkt der Reaction die Elemente des Phenylchlorürs an, so ist der Versuch schwieriger auszuführen und seine Resultate sind schwieriger glatt, als wenn man einfach von dem Phenylchlorür selbst ausgeht. Sie haben daher in einem geschlossenen Gefässe gleiche Moleküle von Chlorammonium und Phenylchlorür (bei 135—136° siedend) 15 Stunden lang auf 300—340° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre fand man keinen Gasdruck. Die Substanz wurde filtrirt. Der flüssige Theil enthielt kein Phenylchlorür; er destillirte vollständig zwischen 135 und 136° über und gab mit Salpetersäure keine Färbung. Der feste auf dem Filter gebliebene Theil bestand aus Chlorammonium, welches ein wenig Phenylchlorür zurückhielt. In siedendem Wasser gelöst und durch Kali zersetzt, gab er keine Spur von Anilin.

Kurz, die von den Vff. erhaltenen Resultate sind in Uebereinstimmung mit den früher über denselben Gegenstand von Berthelot, Kékulé, Lauth, Jungfleisch u. A. publicirten. (C. r. **74.** 811.)

Technische Notizen.

Schriftzeichen für die abgekürzte Bezeichnung der neuen Maasse u. Gewichte. Auf dem Delegirtentage des Verbandes deutscher Architecten- und Ingenieur-Vereine sind in Betreff des obigen Gegenstandes nachstehende Abkürzungen als zweckentsprechend befunden: Längenmaasse: M. Meile (1 Neumeile = $7^1/_2$ Km., ca. 50 Schritt kürzer als die alte Meile = 24000 pr. Fuss = 7532,485 m.; 1 geogr. Meile = 23643 pr. Fuss = 7420,41 m.); Km. Kilometer = 1000 m.; Hm. Hectometer = 100 m.; Dm. Dekameter = 10 m.; m. Meter (= 3,1862 pr Fuss = 3,2809 engl. Fuss; 1 pr. Fuss = 0,31385 m.; 1 Ruthe pr. = 3,7662 m.); dm Decimeter = $^1/_{10}$ m.; zm. Zentimeter = $^1/_{100}$ m.; mm. = Millimeter = $^1/_{1000}$ m. (1 mm. = 0,038 pr. Zoll; 1 pr. Zoll = 26,15 mm.). Flächenmaasse: □M. Quadratmeile; HA. Hectar 100 Ar; A. Ar = 100 □m. Quadratmeter. Körpermaass: Kbm. Cubikmeter = 1000 l. = 10 Hl. (Fass); (1 Klftr. pr. = 108 Cbkfss. = 3 Kbm. 339 l.; 1 Schachtruthe pr. = 144 Cbfss. = $4^9/_{20}$ Kbm.); Hl. Hectoliter = 100 l. = 2 Neuscheffel; S. Scheffel = 50 l.; l. Liter = 1 Kdm. = 2 Schoppen (8 l. = 7 alte pr. Quart; 24 l. = 7 alte pr. Metzen; 10 alte pr. Scheffel = 11 Neuscheffel). Gewichte: T. Tonne = 1000 k.; Z. Zentner = 50 k.; k. Kilogramm = 1000 g. = 2 Neupfd.; Kk. Hectogramm = 100 g. Dg. Dekagramm = $^1/_{10}$ gr.; zg. Centigramm = $^1/_{100}$ g.; mg. Milligramm = $^1/_{1000}$ g. Mechanische Arbeit: mT. Meter-Tonne; mk. Meter-Kilogramm; zmk. Centimeter-Kilogramm. (Berg- u. Hüttenm.-Ztg. **31.** 99.)

Mineralogische Baumwolle nach Colemann Sellers. Dieses Material erhält man, wenn man einen Dampfstrahl durch einen Strom flüssiger Schlacke entweichen lässt, wodurch dieselbe in die feinsten Fäden geblasen wird, welche manchmal eine Länge von 2 oder 3 Fuss haben. Diese Fäden, obgleich etwas elastisch, lassen sich leicht in viel feinere zerbrechen, und da die Farbe derselben weiss ist, so hat eine compacte Masse davon das Ansehen der Baumwolle. Das sehr bedeutende Nichtleitungsvermögen des Materiales für die Wärme, sowie der Umstand, dass es eine grosse Menge Luft in seinen Zwischenräumen zurückhält, dürften es zur Benutzung als nichtleitende Umhüllung für Dampfkessel und Dampfröhren sehr geeignet machen, und über seine Verwendbarkeit zu diesem Zwecke werden jetzt Versuche angestellt. (Journ. of the Franklin Inst. 1871. 361; Pol. Journ. **203.** 154.)

Prüfung des peruvianischen Balsams auf seine Reinheit. Man kann annehmen, dass $^2/_3$ der Handelssorten kein reiner peruvianischer Balsam sind, wobei sehr wohl zugegeben werden kann, dass die Verfälschung nicht in letzter Hand vorgenommen wird. Die Prüfung ist sehr leicht: Löst man nämlich 1 Th. Kochsalz in 5 Th. Wasser, so erhält man eine Flüssigkeit von 1,125 spec. Gewicht. Der peruvianische Balsam zeichnet sich aber vor allen anderen Balsamen, resp. fetten Oelen, mit welchen er verfälscht werden könnte, durch sein hohes spec. Gew. von 1,140 bis 1,160 aus, und hierin liegt auch seine Prüfung. Nimmt man auch an, dass der Perubalsam in Folge verschiedener Herstellungsmethoden nicht ganz das Gewicht von 1,140—1,160 erreichte, so muss wenigstens die Anforderung gestellt werden, dass er schwerer als 1,125 ist, d. h. also es muss, wenn man einen Tropfen davon in jene oben erwähnte Kochsalzlösung fallen lässt, derselbe untersinken. Von vier Sorten, welche in dieser Weise geprüft wurden, entsprach nur eine einzige dieser Anforderung; es ist dies gleichzeitig ein Beweis, dass der allenfalls denkbare Einwand, der gegenwärtige Perubalsam sei an sich specifisch leichter als der in früheren Zeiten, nicht stichhaltig ist. Der ächte schwere Balsam ist also im Handel vorhanden, somit auch zu erlangen, man weise nur den leichten ganz einfach zurück. (Apotheker-Z.; Pol. J. **203.** 158.)

Ueber den Mejillones-Guano, von H. Vohl. Dieser Guano wird bekanntlich in der Bay von Mejillones (Bolivia) gefunden, wo sich steil aus dem Meere ein 800 Fuss hohes Felsplateau von mehreren Meilen Ausdehnung erhebt, über welches an einigen Stellen noch ein Kamm einer hohen Bergkette emporragt. Auf diesem Plateau herrscht vollständiger Wassermangel, keine Spur von Vegetation ist dort wahrzunehmen und die Lufttemperatur ist auf demselben beständig sehr hoch. Am Fusse der eben erwähnten Gebirgskette liegt der Guano so zu sagen zu Tage, indem derselbe nur von einer dünnen Sandschicht bedeckt ist. Vf. hat Proben von der Firma Gebrüder Schröder u. Co. in Hamburg zur Untersuchung erhalten. Die Analysen ergaben im Durchschnitt einen Gehalt von etwa 30,7 Kalk, 36,9 Phosphorsäure, 7,9 Magnesia, 1,5 Natrium, 2,2 Chlor, 1,6 Schwefelsäure, 1,6 Kohlensäure, 7,7 Wasser. 6,5 organische Substanz, 0,768 Stickstoff, ausserdem 2,3 Granittrümmer und geringe Mengen von Eisenoxyd, Thonerde, Kali und Kieselsäure. Vf. stellt ausserdem noch die von H. Liebig, Fresenius und Neubauer, Marquart, Karnwodt, Kyll und Märker erhaltenen Resultate über dieselbe Substanz zur Vergleichung mit den seinigen zusammen. Er erörtert dann die Frage, ob die Zusammensetzung und das Verhalten des Mejillones-Guanos zu Lösungsmitteln irgend eine Aussicht zur vortheilhaften directen Verwendung desselben als Düngemittel bietet, und findet, dass die in dem Mejillones-Guano enthaltenen Phosphate leicht durch kohlensaures Wasser gelöst werden und demnach für die Pflanzen als leicht assimilirbar zu betrachten sind; dass ferner die in dem Mejillones-Guano enthaltene organische Substanz sich mit grosser Leichtigkeit oxydirt, Kohlensäure liefert und so zur Assimilirbarkeit mit beiträgt, und dass endlich der Mejillones-Guano einen Theil seiner Phosphorsäure als sogenannte zurückgegangene enthält. Es ist demnach die directe Verwendung des Mejillones-Guanos auf humusreichem Boden angezeigt, wie dieses auch von H. v. Liebig, Fresenius und Neubauer und von Marquart angenommen wurde. Die Verwendbarkeit dieses Guanos als Dünger ist bereits allseitig anerkannt. Ausserdem eignet er sich zur Darstellung von Phosphor und zur Bereitung phosphorsaurer Salze. (Polyt. Journ. **203.** 401.)

Ueber den Benzoësäuregehalt des Gaswassers, von H. Reinsch. Bei der Behandlung von Gaswasser mit Gyps bei einer Temperatur von 50° wird das kohlensaure Ammoniak des Gaswassers vollkommen unter Kohlensäureentwickelung zersetzt, man erhält eine gelblich gefärbte, stark nach Theer riechende Lösung von schwefelsaurem Ammoniak. Die theerigen Bestandtheile dieser Lösung lassen sich von dem Ammoniaksalze kaum trennen; trocknet man aber die Lösung bei mässiger Temperatur ein, bis sich keine Wasserdämpfe mehr entwickeln und erhitzt sie hierauf in einer Porcellanschale mit aufgelegter Glimmerplatte*, so färbt sich die Masse zuerst rosenroth, dann purpurroth, und die Glimmerplatte bedeckt sich mit einer feinen Schicht glänzender Nadeln, welche nichts anderes als Benzoësäure sind; über der Salzkruste findet sich ein zartes wolliges Sublimat, welches aus Salmiak und schwefelsaurem Ammoniak besteht. Löst man hierauf den Rückstand in Wasser und filtrirt, so erhält man eine farblose Lösung von schwefelsaurem Ammoniak und auf dem Filter bleibt ein braunrother Anilinfarbstoff zurück. Vielleicht können Fabriken, welche Theerwasser verarbeiten, aus dieser Beobachtung einigen Nutzen ziehen. (N. Jahrb. Pharm. **37.** **85.**)

Ueber die Prüfung der Rinde von Coprosma grandifolia auf Alkaloide, von W. Skey. Die Untersuchung ergab, dass Alkaloide überhaupt und ganz speciell auch die der Chiningruppe in der Rinde nicht, oder nur in so geringen Mengen vorhanden sind, dass die Rinde in dieser Beziehung als Drogue völlig werthlos ist. (Chem. News **23.** Nr. 581.)

Ueber gelatinöse Niederschläge, von Thomas M. Chatard. Vf. hat die ihn überraschende Entdeckung gemacht, dass gelatinöse Niederschläge, wenn man sie vollständig trocknet, sandig werden und sich leicht auswaschen lassen. (Chem. News **24.** Nr. 628.)

Laplata- oder Carno-Guano. Unter diesem Namen werden die getrockneten Abfälle und Rückstände von der Bereitung des südamerikanischen Fleischextractes als Düngemittel in den Handel gebracht. Die Analyse ergab: 9,57 Wasser, 41,51 organ. Stoffe (darin 5,93 Stickstoff), 19,43 Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, 10,87 Phosphors., 0,58 Kali, 18,04 Sand, Thon u. dgl. (Pharm. Centralh. **13.** **95.**)

---

* Die Glimmerplatten eignen sich vorzüglich zum Sublimiren, da die Glasplatten leicht springen; Vf. bedeckt die Glimmerplatte mit einer fünffachen Schicht von Fliesspapier, wodurch die Dämpfe an der Platte leicht condensirt werden.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 16. Chemisches Central-Blatt. 17. April 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

C. Szily, Das *Hamilton'sche Princip* und der zweite Hauptsatz der mechanischen *Wärmetheorie*. (Pogg. Ann. **144**. 295.)

V. v. Lang, Zur dynamischen Theorie der *Gase*. (Pogg. Ann. **144**. 290.)

S. Subic, Ueber die *Constanten der Gase*. (Pogg. Ann. **144**. 302.)

Ph. Gladbach, Untersuchungen über das gesetzmässige Verhalten *der Gase u. Dämpfe*. (Pogg. Ann. **144**. 318.)

H. Burkhart-Jezler, Die *Abendlichter* an der östlichen Küste Südamerika's. (Pogg. Ann. **144**. 196.)

P. Secchi, Ueber *Sonnenprotuberanzen*. (C. r. **74**. 218.)

H. G. van de Sande Backhuyzen, Zur Theorie des *Polaristrobometers* u. *des drehenden Nicols*. (Pogg. Ann. **144**. 259.)

Peslin, Ueber *die Linien des Sonnenspectrums*. (C. r. **74**. 325.)

Cornu, **Prazmowski**, Ueber das *Spectrum des Nordlichtes* vom 4. Februar. (C. r. **74**. 390; 391.)

E. Liais, Ueber die *Spectralanalyse des Zodiakallichtes* in der Sonnencorona bei Finsternissen. (C. r. **74**. 262.)

Respighi, Spectralanalyse des *Zodiakallichtes*. (C. r. **74**. 514.)

H. Tarry, Ueber den Zusammenhang der *Nordlichter*, der *Protuberanzen*, der *Sonnenflecke* und des *Zodiacallichtes*. (C. r. **74**. 740. 746.)

P. Secchi, Ueber *die Temperatur der Sonne*. (C. r. **74**. 301.)

E. Vicaire, Ueber die *Temperatur der Sonnenoberfläche*. (C. r. **74**. 461.)

E. Riecke, Ueber die Ersetzbarkeit *geschlossener galvanischer Ströme* durch magnetische Doppelflächen, insbesondere über die Erhitzung eines eine beliebige Oberfläche spiralförmig umziehenden Stromes durch eine räumliche Vertheilung magnetischer Massen. (Pogg. Ann. **144**. 218.)

G. Wiedemann und **R. Rühlmann**, Ueber den *Durchgang der Elektricität* durch Gase. (Pogg. Ann. **144**. 235.)

J. M. Gaugain, Ueber die *elektromotorischen Kräfte*, welche bei der Berührung von Metallen mit inactiven Flüssigkeiten auftreten. (C. r. **74**. 610.)

H. v. Jacobi, Untersuchungen über die *Inductionsströme*, welche in der Drahtspirale eines Elektromagnets durch die Bewegung einer Metallplatte zwischen den Polen erzeugt werden. (C. r. **74**. 237.)

J. Soret, Ueber die *Inductionsströme*, welche in der Drahtspirale eines Elektromagnets erregt werden, wenn eine Metallmasse zwischen seinen Polen rotirt. (C. r. **74**. 526.)

G. Planté, Ueber die Verwendung *secundärer Ströme*, um die Wirkung einer Volta'schen Säule zu verstärken oder zu verändern. (C. r. **74**. 592.)

E. Branly, Messung der *Polarisation* in dem Volta'schen Elemente. (C. r. **74**. 528.)

3. Anorganische Chemie.

A. Houzeau, Ueber die Darstellung von *Ozon in concentrirtem Zustande.* In ein Glasrohr, durch welches man Sauerstoff leiten kann, bringt man einen Kupfer-, Blei- oder am besten Platindraht von 0,4—0,6 Mtr. Länge der Art an, dass das eine Ende seitlich aus der Glaswand austritt und daselbst eingeschmolzen ist. Um die Aussenwände der Röhre windet man einen anderen Draht spiralförmig auf, in der Länge, welche der innere Draht einnimmt, und setzt die Enden beider Drähte mit einer Inductionsspirale, welche 2—3 Cmtr. lange Funken liefert, in Verbindung. Leitet man hierauf Sauerstoff durch das Rohr, so erhält man ein Gemenge, welches 60—120 Mgrm. Ozon im Liter enthält, je nachdem die Temperatur + 15 od. —30° beträgt. In einem Falle hat Vf. 188 Mgrm. Ozon im Liter erhalten. (C. r. **74**. 256.)

A. Houzeau, Ueber den *Ozongehalt der Luft* auf dem Lande. Vf. giebt an, dass die Luft auf dem Lande etwa 2 Mtr. über dem Boden höchstens $^1/_{450000}$ Ozon enthält; niemals erreicht der Ozongehalt der Atmosphäre überhaupt $^1/_{261000}$. Denn wenn man in einem Ballon von 12 Lit. Inhalt, der mit feuchter Luft bei + 14° gefüllt ist, diese mit einigen CC. ozonisirten Sauerstoffgases, welches nur 0,057 Mgrm. Ozon enthält, mischt, so wird durch dieses Gasgemenge ein Stück Ozonpapier schon nach wenigen Minuten gebläut, während dasselbe Papier in dem gleichen Vol. Landluft niemals verändert wird. Den Ursprung des Ozons in der Luft führt Vf. auf die Elektricität zurück und glaubt sogar, dass das Ozonpapier dazu dienen könnte, die Intensität der Luftelektricität bestimmen zu können. (C. r. **74**. 712.)

S. de Luca, Ueber die Zusammensetzung der *Gase*, welche sich aus den *Fumarolen der Solfatara von Puzzuoli* entwickeln. Dieselben bestehen aus Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure und Wasserdampf mit Spuren von arsenhaltigen Gasen. (C. r. **74**. 536.)

Kolb, Tabelle über die *Dichtigkeit der Salzsäure* zum technischen Gebrauche. Die Grade beziehen sich auf das Aräometer von Baumé. Die Tabelle enthält ausser den Dichtigkeiten und dem Procentgehalte an Chlorwasserstoffgas bei 0° noch den Gehalt der wässrigen Säure bei 15° erstens an Chlorwasserstoffgas und zweitens an Säure von 20, 21 und 22° B., welche letzteren in der Technik am meisten gebräuchlich sind.

Aräometergr.	Dichtigkeit	100 Thle. enthalten bei 0° HCl	100 Thle. enthalten bei 15°			
			HCl	S. v. 20°	S. v. 21°	S. v. 22°
0	1,000	0,0	0,1	0,3	0,3	0,3
1	1,007	1,4	1,5	4.7	4,4	4,2
2	1,014	2,7	2,9	9,0	8,6	8,1
3	1,022	4,2	4,5	14,1	13,3	12,6
4	1,029	5,5	5,8	18,1	17,1	16,2
5	1,036	6,9	7,3	22,8	21,5	20,4
6	1,044	8,4	8,9	27,8	26,2	24,9
7	1,052	9,9	10,4	32,6	30,7	29,1
8	1,060	11,4	12,0	37,6	35,4	33,6
9	1,067	12,7	13,4	41,9	39,5	37,5
10	1,075	14,2	15,0	46,9	44,2	42,0
11	1,083	15,7	16,5	51,6	48,7	46,2
12	1,091	17,2	18,1	56,7	53,4	50,7
13	1,100	18,9	19,9	62,3	58,7	55,7
14	1,108	20,4	21,5	67,3	63,4	60,2
15	1,116	21,9	23,1	72,3	68,1	64,7
16	1,125	23,6	24,8	77,6	73,2	69,4
17	1,134	25,2	26,6	83,3	78,5	74,5
18	1,143	27,0	28.4	88,9	83,8	79,5
19	1,152	28,7	30,2	94,5	89,0	84,6
19,5	1,157	29,7	31,2	97,7	92,0	87,4
20	1,161	30,4	32,0	100,0	94,4	89,6
20,5	1,166	31,4	33,0	103,3	97,3	92,4
21	1,171	32,3	33,9	106,1	100,0	94,9
21,5	1,175	33,0	34,7	108,6	102,4	97,2
22	1,180	34,1	35,7	111,7	105,3	100,0
22,5	1,185	35,1	36,8	115,2	108,6	103,0
23	1,190	36,1	37,9	118,6	111,8	106,1
23,5	1,195	37,1	39,0	122,0	115,0	109,2
24	1,199	38,0	39,8	124,6	117,4	111,4
24,5	1,205	39,1	41,2	130,0	121,5	115,4
25	1,210	40,2	42,4	132,7	125,0	119,0
25,5	1,212	41,7	42,9	134,3	1[illegible]6,6	120,1

Zieht man nach dieser Tabelle die Curve für die Dichtigkeiten, so ergiebt sich, dass dieselbe bis 1,190 eine vollkommen gerade Linie ist, erst über 1,190 beginnt eine Krümmung. (C. r. **74.** 337.)

Primault erhielt durch Einwirkung von *Brom auf Phosphorchlorür* Verbindungen von der Formel PCl_3Br_8, PCl_2Br_7, PCl_3Br_4. Die Existenz dieser Chlorobromüre steht im Widerspruche mit der Ansicht derjenigen, welche den Phosphor als fünfatomig annehmen. (C. r. **74.** 868.)

Ed. Landrin, Ueber die Einwirkung von *Säuren auf alkalische Basen* durch eine poröse Scheidewand. Man brachte in ein Gefäss 100 C.-C. Alkalilösung von bekanntem Gehalte, setzte eine poröse Thonzelle hinein und füllte diese mit 60 C.-C. der ebenfalls titrirten Säurelösung. Nach 24 Stunden wurden die Versuche beendigt. Die Resultate sind folgende:

Natur der Körper im äusseren Gefässe	Chlorwasserstoff im inneren Gefässe				Schwefelsäure im inneren Gefässe				Salpetersäure im inneren Gefässe			
	Gew. des Körpers im äusseren Gefässe	Gew. des Körpers im inneren Gefässe	Gew. des gebildeten Salzes	do. auf 100 Thle. Säure ber. als schwefels. Kali	Gew. des Körpers im äusseren Gefässe	Gew. des Körpers im inneren Gefässe	Gew. des gebildeten Salzes	do. auf 100 Thle. Säure ber. als schwefels. Kali	Gew. des Körpers im äusseren Gefässe	Gew. des Körpers im inneren Gefässe	Gew. des gebildeten Salzes	do. auf 100 Thle. Säure ber. als schwefels. Kali
Kali	3,989	2,492	3,561	165	3,989	2,482	4,194	168	3,989	2,476	3,434	119
Natron	3,997	2,492	3,440	205	3,997	2,482	3,098	152	—	—	—	—
Kohlens. Kali	4,050	2,492	3.310	121	4,050	2,482	3,014	124	4,050	2,476	2,599	89
Kohlens. Natron	4,020	2,492	3,182	150	4,020	2,482	2,216	109	—	—	—	—

Um die Resultate vergleichbar zu machen, hat Vf. das Gewicht des Salzes, welches man auf 100 Thle. Säure erhalten haben würde, in schwefels. Kali umgerechnet; es ist klar, dass, wenn die so erhaltenen Zahlen übereinstimmen würden, die chemische Wirkung bei allen Versuchen die gleiche gewesen wäre. Die Resultate zeigen aber, dass in den einzelnen Fällen sehr verschiedene Mengen Salz entstehen. (C. r. **74.** 681.)

L. C. de Coppet theilt Beobachtungen über die Uebersättigung einer Kochsalzlösung mit. (C. r. **74.** 328.)

H. Caron, Ueber *krystallinisches Eisen*. (C. r. **74.** 662.)

Gruner, Ueber die Einwirkung von *Kohlenoxyd und Kohlenstoff auf Eisen und Eisenoxyd*. (C. r. **74.** 226; C.-Bl. 1871. 524.)

G. Tissandier, Neue Methode zur Darstellung von *wasserfreiem Eisenoxydul*. Die Kohlensäure wird bekanntlich durch Eisen reducirt. Vf. hat nachgewiesen, dass das Eisen dabei in Eisenoxydul übergeht nach $Fe + \Theta\Theta_2 = Fe\Theta + \Theta\Theta$. Erhitzt man Eisendraht in einer Porcellanröhre zum Rothglühen und leitet einen Strom Kohlensäure hindurch, so tritt diese Zersetzung ein. Das entstandene Eisenoxydul ist schwarz, glänzend, von krystallinischem Aussehen, magnetisch, lässt sich ohne Veränderung an der Luft aufbewahren, verwandelt sich aber, an der Luft zum Rothglühen erhitzt, in Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4. Dieselbe Umwandlung erleidet es durch Erhitzen im Wasserdampfe nach $3\,Fe\Theta + H\Theta = 3\,Fe\Theta_{4} + H$. Es löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure und in Salpetersäure, nicht in Schwefelsäure. (C. r. **74.** 531.)

4. Organische Chemie.

R. Reboul, Ueber zwei *neue Isomere des Propylenbromürs*. Leitet man einen Strom Bromwasserstoffgas in Allylalkohol unter starker Abkühlung, so wird das Gas lebhaft absorbirt, wobei sich die Flüssigkeit stark erhitzt. Man muss daher gut abkühlen. Nach Verlauf einer gewissen Zeit trübt sich die Lösung, indessen fortwährend Bromwasserstoff absorbirt wird. Es entstehen zwei Schichten, eine untere von Allylbromür und eine obere von wässrigem, noch nicht gesättigtem oder ätherificirtem Allylalkohol. Die untere Schicht nimmt auf Kosten der oberen an Volumen zu und bald tritt ein Zeitpunkt ein, in welchem sie leichter wird und die obere Stelle einnimmt. Sobald kein Bromwasserstoff mehr absorbirt wird, unterbricht man den Process, trennt die obere Schicht, wäscht, trocknet und

destillirt dieselbe. Man erhält zuerst eine reichliche Menge von Allylbromür, dann steigt der Siedepunkt anfangs langsam, dann immer schneller bis gegen 158°, wo ein anderes Product übergeht. Bei 168° ist alles überdestillirt. Durch mehrere Rectificationen erhält man zuletzt ein zwischen 162 und 164° siedendes, anfangs gelblich, dann grünlich und zuletzt wieder gelblich werdendes Product, welches mit dem Propylenbromür isomer ist; das spec. Gew. (1,93) unterscheidet sich von dem des letzteren (1,94) kaum, bestimmt aber durch den etwa 20° höheren Siedepunkt und ausserdem noch durch die eigenthümliche Spaltung, welche es durch alkoholisches Kali erfährt. Erhitzt man es mit solchem bei 100° in einem geschlossenen Gefässe einige Stunden lang, so wird ihm zuerst unter Regenerirung von Bromallyl ein Molekül Bromwasserstoff entzogen und darauf erleidet jenes unter Entstehung von *Allyläthyläther* Wechselzersetzung. (Das Propylenbromür, sowie das Bromhydrat des Brompropylens geben unter Einwirkung desselben Reagens bekanntlich Brompropylen und nach längerer Einwirkung Allylen). Vf. nennt die auf obige Weise erhaltene Verbindung *Bromwasserstoff-Allylbromür* $C_3H_6Br_2$ (vergl. C.-Bl. 1871. 434). Eine zweite isomere Verbindung des Propylenbromürs wird mit grösster Leichtigkeit durch directe Vereinigung von Bromwasserstoffsäure mit Allylen erhalten. Es entstehen hierbei zwei Producte: das erste, welches in reichlicherer Menge auftritt (ungefähr $^9/_{10}$) ist eine sehr beständige, constant bei 114° (corr. bei 740 Mtr.) siedende Flüssigkeit: *Allylendibromhydrat*, $C_3H_4(HBr)_2$; das zweite ist *Allylenbromhydrat*, $C_3H_4.HBr$, bei 48° siedend und isomer mit dem Brompropylen. (C. r. **74**. 613.)

Is. Pierre und **E. Puchot**, Zur Geschichte des *Propylalkohols*. Um die Erscheinung zu erklären, dass ein Gemenge von Propylalkohol und Wasser einen unterhalb der Siedetemperatur des ersteren liegenden Siedepunkt besitzt, hat man die Existenz eines sehr beständigen Hydrats dieses Alkohols angenommen. Die Vff. haben nach dieser Richtung hin Versuche angestellt und schliessen daraus Folgendes. Ein Propylalkoholhydrat, wenn es überhaupt existirt und durch einfaches Mischen beider Flüssigkeiten entsteht, scheint nicht ohne Zersetzung destilliren zu können. Destillirt man ein beliebiges Gemenge des Alkohols mit Wasser, so liegt die Siedetemperatur stets unterhalb der der flüchtigeren Flüssigkeit, aber niemals tiefer als 88,3°. Im Anfange der Destillation trennt sich immer eine gewisse Menge eines aus Propylalkohol und Wasser bestehenden Productes, welches bei 88,5° siedet. Diese Menge ist um so grösser, je mehr sich die relativen Mengen beider Flüssigkeiten im Verhältnisse von 2,78 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. Alkohol nähern. Ein nach diesem Verhältnisse hergestelltes Gemenge destillirt vollständig bei 88,3° über. Nimmt man mehr Wasser, so bleibt in der Retorte schliesslich nur Wasser zurück. Wenn im Gegentheile weniger Wasser angewendet wird, so enthält die Retorte gegen das Ende der Destillation nur Propylalkohol. Die einzige unzersetzt destillirbare beider Substanzen ist demnach eine Flüssigkeit, welche 29,4 Wasser auf 100 Alkohol oder 2,78 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. Alkohol enthält, also kein Hydrat nach einfachen Verhältnissen. Seine Dichtigkeit ist 0,854. Kochsalz entzieht ihm bei gewöhnlicher Temperatur 1,6 p. c. Wasser und durch trocknes kohlensaures Kali kann auch der Rest entfernt werden. Die Vff. sind hiernach der Ansicht, dass obiges destillirbare Gemisch nichts anderes als ein mechanisches Gemenge ist. (C. r. **75**. 511.)

E. Reboul, Ueber *Dibromhydrate* und *Chlorhydrate des Allylens*. Allylen vereinigt sich direct in der Kälte mit Bromwasserstoff in conc. wässriger Lösung. Die Schnelligkeit der Absorption hängt von dem Concentrationsgrade der Säure ab. Mit solcher von 66° B. ist der Process nach 5—6 Stunden bei 0° vollendet. Man erhält dadurch Allylendibromhydrat, gemengt mit wenig Monobromhydrat. Bei der Rectification erhält man eine bei 114—115° siedende Flüssigkeit von viel weniger angenehmem Geruche als dem des mit ihm isomeren Propylenbromürs. Spec. Gew. gleich 1,875 bei 10°. Durch alkoholisches Kali wird das Dibromhydrat zersetzt, indem es 1 Mol. Bromwasserstoff abgiebt und sich in Monobromhydrat verwandelt. Für die Constitution des Dibromhydrates stellt Vf. die Formel $CH_3—CBr_2—CH_3$ auf, wonach es identisch mit dem Methylbromacetol von Linnemann ist (s. u.), das Monobromhydrat ist dann $CH_3—CBr—CH_2$ (isomer mit dem gewöhnlichen Brompropylen $CH_3—CH—CHBr$); letzteres ist eine Flüssigkeit von 1,39 spec. Gew. bei 9°, Siedep. 48—49° bei 740 Mmtr. (Brompropylen siedet bei 54°). Wenn man es hinreichend abkühlt u. allmälig mit Brom versetzt, so bindet es zwei Atome des letzteren und verwandelt sich in ein Dibromür, $CH_3—CBr_2—CH_2Br$ (isomer mit dem Brompropylenbromür), eine beständige Verbindung, welche bei 190° siedet und sich vollständig farblos destilliren lässt, ohne Bromwasserstoffdämpfe abzugeben (das isomere Brompropylenbromür siedet bei 194—196°, färbt sich dabei und stösst Dämpfe von Bromwasserstoffsäure aus). Das Dibromür ist ferner isomer mit dem Isotribromhydrin von Wurtz (217°) und dem Tribromhydrin von Berthelot (180°).

Obwohl das Allylenmonobromhydrat 5 oder 6° niedriger siedet als das Brompropylen, so hat Vf. dennoch die Isomerie beider noch bestimmter festzustellen gesucht. In der That verhalten sich beide verschieden gegen rauchende, bei + 10° gesättigte Bromwasserstoffs., welche bei + 9° eine Dichte von 66° B. zeigt. Das Monobromhydrat (48—49°) wird durch

8—10 Vol. solcher Säure nach vierstündigem Erhitzen auf 100° in Dibromhydrat verwandelt (Siedep. 114—115°), ohne dass Spuren von Propylenbromür entstehen. Das Brompropylen dagegen giebt durch Fixirung von HBr ein an Propylenbromür sehr reiches Gemenge. Lässt man die Säure bei gewöhnlicher Temperatur auf die beiden Körper einwirken, so ist das Monobromhydrat schon nach Verlauf von 2½—3 Stunden zum grossen Theil in Allylendibromhydrat umgewandelt, während beim Brompropylen diese Umwandlung erst nach 40—45 Stunden bemerklich wird und selbst nach Verlauf von 5 Tagen findet sich noch immer eine gewisse Menge unveränderten Brompropylens vor. Das Allylen verbindet sich auch mit Chlorwasserstoffsäure direct in der Kälte, wenn man letztere so concentrirt als möglich nimmt. Allein die Verbindung erfolgt weit langsamer als mit Bromwasserstoff. Man erhält ein Gemenge von Dichlorhydrat und Monochlorhydrat, in welchem jenes bedeutend vorwaltet. Durch Rectification erhält man es bei 69—70° siedend, wie das Methylchloracetol von Friedel, mit welchem es Vf. für identisch hält. Ebenso hält Vf., wie oben erwähnt, das Methylbromacetol von Linnemann (115—118°), obgleich es etwa 2° höher siedet als Allylendibromhydrat (114—115°) mit letzterem für identisch und zwar aus folgenden Gründen. Das Brompropylen des Methylbromacetols verhält sich gegen Bromwasserstoffsäure wie das Allylenmonobromhydrat und nicht wie das Brompropylen: mit kalter Säure von 66° B. in Berührung gebracht, vereinigt es sich rasch damit und geht schon nach 3 Std. in $C_3H_6Br_2$ (114—116°) über. Ebenso verhält sich das von dem Brompropylen-Bromhydrat abgeleitete Brompropylen. (C. r. **74**. 669.)

Is. Pierre. Wenn man ein Gemenge von *Butyljodür und Wasser* der Destillation unterwirft, so siedet dasselbe bei 96°, also 26,5° niedriger als das Butyljodür für sich. Diese Temperatur bleibt so lange constant, bis eine der beiden Flüssigkeiten vollständig verdampft ist. Sie scheint auch unabhängig von der relativen Menge beider zu sein. In dem Destillate finden sich 21 p. c. Wasser und gegen 79 p. c. Jodür; auch dieses Verhältniss ist unabhängig von der relativen Menge der der Destillation unterworfenen Flüssigkeit. Aethyljodür und Wasser, miteinander gemengt, sieden regelmässig bei 66°, während das Jodür für sich bei 70° siedet. Das Destillat enthält nur 3—4 p. c. Wasser. (C. r. **74**. 224.)

Aug. Kekulé, *Butylenglykol*, ein neues Condensationsproduct des Aldehyds. Wenn man gewöhnlichen Aldehyd mit viel Wasser verdünnt und mit Natriumamalgam behandelt, so entstehen ausser Alkohol (Wurtz) auch geringe Mengen der oben genannten Verbindung. Gehörig gereinigt siedet der Butylglykol bei 203,5—204°. Er ist eine wasserhelle, dickflüssige, dem Glykol ähnliche Flüssigkeit von süssem, schwach stechendem Geschmacke. In Wasser und Alkohol ist er leicht, in Aether nicht löslich. Mit Wasserdämpfen ist er nur wenig flüchtig. Die Analyse führte zu der Formel $C_4H_{10}O_2$. Vf. hält es für kaum zweifelhaft, dass der Körper wirklich ein Glykol ist, also zweimal den Wasserrest OH enthält, doch hat er die Alkoholnatur bis jetzt noch nicht festgestellt. Gegen Oxydationsproducte verhält sich der Körper wie folgt: Mit Salpetersäure giebt er etwas Kohlensäure, viel Essigsäure und reichliche Mengen von Oxalsäure; Bernsteinsäure, überhaupt eine andere organische Säure, war nicht zu finden. Mit Chromsäure wurde ebenfalls neben Kohlensäure viel Essigsäure erhalten, doch war die Oxalsäure durch das angewandte Oxydationsmittel zerstört worden. Bei Anwendung beider Oxydationsmittel machte sich *Crotonaldehyd* durch seinen charakteristischen Geruch bemerkbar; bei beiden wurden geringe Mengen von gewöhnlichem Aldehyd mit Sicherheit nachgewiesen. Die Hauptproducte dieser Oxydation stellen es wohl ausser Zweifel, dass der untersuchte Butylenglykol durch die Formel $CH_3—CH(OH)—CH_2—CH_2(OH)$ ausgedrückt werden muss. Der Mechanismus seiner Bildung erscheint dann demjenigen ganz ähnlich, durch welchen zwei Aldehydmoleküle sich unter Austritt von Wasser zu Crotonaldehyd vereinigen. Das Auftreten von Crotonaldehyd bei der Oxydation macht es wahrscheinlich, dass die Reaction durch Austritt von Wasser beginnt. So entsteht vielleicht *Crotonalkohol:* $CH_3—CH{=}CH—CH_2(OH)$, der direct zu Crotonaldehyd oxydirt wird. In der That hat sich Vf. überzeugt, dass der Crotonaldehyd sowohl mit Salpetersäure als auch mit wässriger Chromsäure genau dieselben Oxydationsproducte liefert, wie der Butylenglykol. Da auch hier Aldehyd beobachtet wurde, so musste weiter geschlossen werden, dass saure Oxydationsmittel, wie Salpetersäure und Chromsäure, die doppelte Kohlenstoffbindung durch Sauerstoffeintritt sprengen. So entsteht einerseits der Aldehyd der Essigsäure, andererseits ein Oxyd der Oxalsäure; beide werden dann weiter oxydirt. Dies führte dazu, auch die *Crotonsäure* selbst der Oxydation zu unterwerfen. Der Versuch zeigte, dass auch sie bei Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure liefert, während bei Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Aldehyd nachgewiesen werden konnte. Salpetersäure und Chromsäure wirken also auf Substanzen mit doppelter Kohlenstoffbindung in ganz anderer Weise spaltend, als schmelzendes Kalihydrat. Sie lösen die dichtere Kohlenstoffbindung durch Zufuhr von Sauerstoff. Das schmelzende Kalihydrat ist kein wahres Oxydationsmittel; es wirkt vielmehr Säure bildend, aber gleichzeitig hydrogenisirend. Indem es die doppelte Kohlenstoffbindung sprengt, wandelt es das eine Kohlenstoffatom in die Säuregruppe $—CO_2H$ um und führt gleichzeitig dem anderen Kohlenstoffatom Wasserstoff zu. Deshalb liefert der Crotonaldehyd bei Oxy-

dation mit Salpetersäure Essigsäure u. Oxalsäure, während die Crotonsäure beim Schmelzen mit Kalihydrat zwei Mol. Essigsäure bildet. (Ber. Chem. Ges. **5.** 56.)

E. Ducleaux, *Jodstärke.* Vf. kommt zu der Ansicht, dass die Jodstärke keine chemische Verbindung ist, sondern nur durch Absorption entsteht. (C. r. **74.** 533.)

J. Personne macht Ducleaux die Priorität auf die Angaben über die *Jodstärke* streitig, indem er schon früher sich dahin ausgesprochen habe, das Jod werde durch die Stärke etwa nur in ähnlicher Weise fixirt, wie ein Farbstoff durch ein Gewebe oder durch Thierkohle. (C. r. **74.** 617.)

G. Chancel, Ueber die *Contraction einer Rohrzuckerlösung* bei der Inversion. (C. r. **74.** 376.)

G. Bouchardat, Ueber die *Essigäther des Dulcits.* Essigsäure und Dulcit liefern eine grosse Zahl neutraler Verbindungen, welche sich in zwei Hauptreihen ordnen lassen. Die eine derselben entspricht der Formel $\Theta_{12}H_{14}\Theta_{12} + n\Theta_4H_4\Theta_4 - nH_2\Theta_2$, wo n alle Werthe von 1—6 haben kann: dies ist die Reihe des Dulcits. Die andere entspricht der Formel $\Theta_{12}H_{14}\Theta_2 + m\Theta_4H_4\Theta_4 - (m + 1)\ H_2\Theta_2$, wo m alle Werthe zwischen 1 und 5 annehmen kann: dies ist die Reihe des Dulcitans. (C. r. **74.** 665.)

Bouchardat, Ueber eine neue Classe von Verbindungen des *Dulcits mit den Wasserstoffsäuren.* Wenn man Dulcit mit wässeriger Salzsäure (bei 0° gesättigt) zusammenbringt, so löst er sich in der Kälte grösstentheils auf unter schwacher Temperaturerniedrigung. Erhält man dann diese gesättigte Lösung 24 Stunden lang bei niedriger Temperatur, so setzen sich sehr voluminöse Krystalle von *Chlorwasserstoffdulcit* von der Formel $C_{12}H_{14}O_{12} + HCl + 3H_2O_2$ ab. Auf ähnliche Weise gewinnt man Bromwasserstoffdulcit, $C_{12}H_{14}O_{12} + HBr + 3H_2O_2$, und den Jodwasserstoffdulcit, $C_{12}H_{14}O_{12} + HJ + 3H_2O_2$. Diese drei Verbindungen scheinen dem Hydrate des Dulcits, $C_{12}H_{14}O_{12} + 4H_2O_2$, zu entsprechen. (C. r. **74.** 866.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Boussingault hat eine *zuckerhaltige Flüssigkeit* untersucht, welche sich auf der oberen Seite vieler erkrankten Blätter eines Lindenbaumes in so reichlicher Menge abgesondert hatte (im Juli 1869), dass dieselbe gesammelt werden konnte. Die Lösung enthielt Rohrzucker und einen reducirenden Zucker; mit Bierhefe versetzt, verschwanden beide, aber in der abgegohrenen Flüssigkeit blieb noch eine stark rechtsdrehende Flüssigkeit zurück (Dextrin). Die optische Analyse ergab, dass der reducirende Zucker nicht Traubenzucker, sondern Invertzucker war. Vf. giebt die Zusammensetzung eines am 22. Juli gesammelten Saftes gleich 55,44 Rohrzucker, 24,75 Invertzucker und 19,81 Dextrin an. Er macht auf die analoge Zusammensetzung der Manna vom Sinai (75 Rohrzucker, 25 Invertzucker und 20 Dextrin) aufmerksam. Vergleichsweise analysirt bestimmte er die drei Substanzen in gesunden Lindenblättern. Indem er die Quantität des ausgeschwitzten Saftes abschätzt, gelangt er zu dem Resultate, dass 1 Quadratmtr. gesunder Blätter 3,57 Grm. Rohrzucker, 0,86 Invertzucker und kein Dextrin enthält, 1 Quadratmtr. erkrankter Blätter dagegen 13,92 Rohrzucker, 7,33 Invertzucker und 5,62 Dextrin ausschwitzt. Durch Abschätzung der Gesammtfläche des betreffenden Baumes ergiebt sich, dass derselbe an einem Tage 2—3 Kilog. trockne Substanz liefert. (C. r. **74.** 87.)

Harting bemerkt hierzu, dass diese Secretion durch eine auf der unteren Seite lebende Blattlaus (avis tiliae) veranlasst werde und auf die oberen Blattflächen herabträufle. Eine chemische Untersuchung von Gunning ergab, dass die Flüssigkeit zum grössten Theile aus einer Rohrzuckerlösung bestand. (C. r. **74.** 472.)

Boussingault erwidert, dass die Ansicht Harting's allerdings allgemein angenommen sei; seine Beobachtungen gestatteten indess nicht, die Ursache der Ausschwitzungen in der Secretion von Blattläusen zu erblicken, vielmehr seien Blattläuse und Bienen erst nach der Ausschwitzung erschienen. (C. r. **74.** 473.)

Follie theilt in einem Briefe an Le Verrier mit, dass derartige zuckerhaltige Ausschwitzungen alljährlich in den Promenaden der Esplanade von Metz in bedeutendem Maasse beobachtet werden. Mit dem Beginne des Sommers fliesst der Zuckersaft in Tropfen von den Blättern. Die untersten Blätter der Bäume werden zuerst von der Krankheit befallen, welche sich allmälig bis zum Gipfel verbreitet. Die Blätter werden braun, vertrocknen u. fallen allmälig ab. Mit beginnendem Herbste sind die Blätter vollständig ihres Grünes beraubt. Die unteren Seiten der Blätter sind mit Blattläusen bedeckt, welche erscheinen, sobald der Zuckersaft zu fliessen beginnt. (C. r. **74.** 473.)

Brittner, Ueber sogen. *animalische und vegetabilische Proteïnstoffe.* Schluss von C.-Bl. 1872. 181. (N. Rep. Pharm. **21.** 129.)

A. Béchamp, Ueber die wahre Natur der *organisirten Körperchen* in der Atmosphäre und über den Antheil, den diese bei der Gährungserscheinung nehmen. (C. r. **74.** 629.)

P. Bert hat seine Untersuchungen über den Einfluss des *barometrischen Druckes auf die Lebenserscheinungen* fortgesetzt und ist zu dem fast paradox erscheinenden Resultate

gelangt, dass der Sauerstoff, wenn seine Menge im Blute auf eine erhebliche Weise gesteigert wird, sich wie ein Gift verhält und den Tod unter Convulsionen herbeiführt. (C. r. **74.** 617.)

E. Ritter, Ueber *farblose Galle.* (C. r. **74.** 813.)

A. Estor und **C. C. Saint-Pierre,** Untersuchung der *Blutgase.* Die Vff. theilen der Pariser Akademie mit, dass sie die früher von ihnen angewandte Methode zur Analyse der Blutgase (Austreibung derselben durch Kohlenoxyd) mit der durch Extraction im Vacuum verglichen und übereinstimmende Resultate erhalten haben. (C. r. **74.** 257. 330.)

L. Larbé und **E. Guyon,** Ueber die vereinigte Wirkung von *Morphin und Chloroform auf den Organismus.* (C. r. **74.** 627.)

Guibert, Vereinigte Wirkung des *Morphins und Chloroforms auf den Organismus.* (C. r. **74.** 815.)

7. Analytische Chemie.

D. Gernez, Ueber die *Absorptionsspectren des Schwefeldampfes, der selenigen Säure und der unterchlorigen Säure.* (C. r. **74.** 803.)

G. Salet, Ueber das Absorptionsspectrum des *Schwefeldampfes.* (C. r. **74.** 865.)

D. Gernez, Ueber die *Absorptionsspectren des Chlors und Chlorjods.* (C. r. **74.** 660.)

D. Gernez, Ueber die durch Lösungen von Untersalpetersäure, Unterchlorsäure und chloriger Säure erzeugten *Absorptionslinien im Spectrum.* (C. r. **74.** 465.)

Salleron, *Neues Colorimeter.* Dieses Instrument ist so eingerichtet, dass man die zu prüfende Farbennüance mit einer anderen bekannten in Bezug auf ihre Intensität genau vergleichen kann. Der wesentlichste Theil sind zwei dicht neben einander stehende Glaskästen mit parallelen Wandungen. In den einen kommt die Vergleichsflüssigkeit, in den anderen die zu prüfende. Ueber letzterem findet sich eine Bürette mit Wasser, aus der man so lange nachfliessen lässt, bis beide Flüssigkeiten die gleiche Farbenintensität zeigen. Um beim Gebrauche bequem operiren zu können, ist eine Einrichtung getroffen, dass man nach jedem Zusatze von Wasser mittels eines bequem zu handhabenden Kautschukschlauches Luft durch die Flüssigkeiten blasen kann, um dadurch gehörig zu mischen. Aus dem Verbrauche an Wasser schliesst man auf die Farbenintensität. Der Preis des Instrumentes ist 75 Franken. (Les Mondes **26.** 491; Pol. J. **203.** 141.)

L. Kessler, Ueber die *Bestimmung des Stickstoffes* als Gas. Vf. macht die Fehlerquellen namhaft, welche mit der Methode der Bestimmung des Stickstoffes als Ammoniak verbunden sind und beschreibt einige Einrichtungen, welche die Bestimmung desselben als Gas erleichtern. Er verbrennt die organische Substanz mit Kupferoxyd, sammelt aber das Gas nicht über Quecksilber, sondern in einer Kautschuktasche, welche zwischen der Verbrennungsröhre und der graduirten Röhre eingeschaltet ist. Diese Tasche besteht aus zwei Scheiben geschmeidigen, entschwefelten Kautschuks, welche an ihren Rändern verbunden sind, und enthält einige Grm. Natronlauge zur Absorption der Kohlensäure. Sie wird erst dann mit dem Verbrennungsapparate verbunden, nachdem man sich durch Proben überzeugt hat, dass die Luft aus dem Apparate vollständig vertrieben ist. Während der Verbrennung ist der ganze Apparat unter Wasser getaucht, am etwaigen Verlust durch Endosmose zu vermeiden. Zuletzt lässt man das Gas in die graduirte Röhre eintreten und misst. (C. r. **74.** 683.)

A. Eschka, Bestimmung des *Quecksilbers in seinen Erzen.* Das Verfahren beruht im Allgemeinen auf der Zersetzbarkeit der Quecksilbererze durch metallisches Eisen bei höherer Temperatur und auf der Absorption des hierbei verflüchtigten Quecksilbers durch metallisches Gold. Es eignet sich für Erze jeder Gattung (Zinnober, Fahlerze etc.) und ist folgendes: Das abgewogene Probemehl wird in einem Porcellantiegel mit ebenem, nöthigenfalls abgeschliffenem Rande abgebracht, mit circa dem halben Gewichte reiner Eisenfeile mit Hülfe eines Glasstabes gemengt, und das Ganze mit einer 0,5 bis 1,0 Cmtr. dicken Lage von Eisenfeile gleichförmig bedeckt. Der Tiegel wird hierauf mit einem concaven, mit ebenem Rande versehenen, vorher tarirten Deckel aus Gold bedeckt, und die Höhlung des Deckels mit destillirtem Wasser angefüllt, worauf der Inhalt des Tiegels mittels einer Flamme, deren Spitze den unteren Theil desselben umspült, durch 10 Min. erhitzt wird. Nach Verlauf dieses Zeitraumes, welcher genügt, um alles Quecksilber zu verflüchtigen, wird der Golddeckel, welcher das Quecksilber aufgenommen hat, mit freier Hand abgenommen, das Wasser abgegossen und der an der convexen Seite befindliche Quecksilberspiegel mit Alkohol abgespült, im Wasserbade getrocknet und nach dem vollständigen Erkalten gewogen. Die Gewichtszunahme des Golddeckels entspricht dem Gewichte des in dem untersuchten Erze enthaltenen Quecksilbers. Das Wägen des Golddeckels geschieht in der Art, dass man demselben einen Porcellantiegel zur Unterlage giebt, und diesen jedesmals mitwägt. Nach vollendeter Operation wird der Deckel, um einerseits eine Controle zu haben, andererseits um denselben für die nächste Probe benutzen zu können, über der Lampe Anfangs sehr gelinde erhitzt, später aber stark geglüht. Das Gewicht des ausgeglühten Deckels sammt Unterlage ändert sich nur sehr wenig, wenn die nöthige Vorsicht beim Ausglühen beob-

achtet wurde. Vf. führt zur Beurtheilung der Genauigkeit seiner Methode eine Reihe von Analysen auf, welche hinreichend gut übereinstimmen. (Oesterr. Zeitschr. **20.** 67.)

A. Rosenstiehl, Ueber eine Methode zur analytischen Trennung der beiden *isomeren Toluidine.* Dieselbe beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Oxalate der beiden Basen. Das krystallisirte Toluidin bildet mit Oxals. nur ein Salz von der Formel $Ө_2Ө_4H_2.Ө_7H_9Nα.H_2Ө$; es ist also ein saures Salz. Es ist in 125 Th. Wasser und 6660 Th. alkoholfreien Aethers löslich bei 15°. Das Pseudotoluidin hat zwei Oxalate, ein saures, $Ө_2Ө_4H_2.Ө_7H_9Nβ.H_2Ө$, löslich in 200 Th. Aether bei 18°, und ein wasserfreies neutrales Salz, $Ө_2Ө_4H_2(Ө_7H_9Nβ)_2$, in 267 Th. Aether löslich bei 18°. Der Unterschied in den Löslichkeiten dieser Salze ist also gross genug, um eine Trennung zu ermöglichen. Wenn man ein Gemenge der beiden Basen mit Oxalsäure versetzt, so sättigt sich das Toluidin zuerst und giebt ein saures Salz, wie gross auch der Ueberschuss der Base sein mag; das Pseudotoluidin bleibt frei, bis sein Isomeres vollkommen gesättigt ist. Dasselbe Oxalat entsteht, wenn man Toluidin zu einer Lösung des neutralen oxalsauren Pseudotoluidins hinzusetzt und letzteres wird frei. Diese Reactionen erfolgen sowohl in wässriger als auch in ätherischer Lösung, verlaufen aber völlig glatt nur in letzterer. Hiernach verfährt Vf. behufs der Trennung der Toluidine folgendermaassen: Man bereitet sich zuerst alkoholfreien Aether, dann eine Lösung von 5 Grm. reinem Toluidin (bei 45° erstarrend) und eine Lösung von einer äquivalenten Menge Oxalsäure. Dann überzeugt man sich von der genügenden Reinheit des Aethers, indem man 12 C.-C. desselben mit 0,2 C.-C. einer jeden der beiden titrirten Lösungen mischt. Es entstehen hierbei 0,0022 Grm. saures oxalsaures Toluidin, welches zu seiner Lösung 16 Grm. Aether nöthig hat. Ist derselbe hinreichend rein, so muss sich ein Theil des entstandenen Salzes in Form kleiner Krystalle an den Glaswänden ausscheiden. Man löst nun 0,2 Grm. der zu untersuchenden Base in 80 Grm. Aether und fügt die Oxalsäurelösung aus einer Bürette hinzu. Das oxalsaure Tuluidin scheidet sich sofort aus. Anfangs ist der Niederschlag fein vertheilt und amorph, ähnlich wie schwefelsaurer Baryt. Durch Umrühren vereinigt er sich zu Flocken und setzt sich rasch ab. Ist so viel Salz ausgeschieden, dass der Gehalt der Lösung unter 0,03 Grm. Toluidin herabgesunken ist, so erscheint der Niederschlag schillernd und wird zuletzt, wenn der Gehalt weniger als 0.01 oder 0,005 Grm. beträgt, krystallinisch. In diesem Momente muss man die Flüssigkeit filtriren, denn das Oxalat, welches sich zuletzt ausscheidet, setzt sich gern an den Glaswänden fest und stört die Beobachtung. Man überzeugt sich von der vollständigen Abscheidung, indem man der filtrirten Flüssigkeit einen Tropfen Oxalsäurelösung hinzufügt. Ist noch Toluidin vorhanden, so entstehen kleine Krystalle, welche sich im Niveau der Flüssigkeit an der Glaswand ansetzen. Die Operation ist beendigt, wenn letztere Erscheinung nicht mehr eintritt. Man muss sich überzeugen, erstens dass man keinen Ueberschuss von Oxalsäure angewendet hat, was am leichtesten mit Hülfe einer titrirten Lösung von Toluidin geschieht, und zweitens, dass der zuletzt entstandene Niederschlag auch wirklich ein Toluidinsalz ist; zu diesem Zwecke wäscht man ihn durch Decantiren mit wenig Aether, trocknet, löst ihn in einigen Tropfen Zweifach-Schwefelsäurehydrat und fügt eine Spur Salpetersäure hinzu. Es muss dann in der Flüssigkeit eine blaue für das Toluidin charakteristische, aber vergängliche Färbung eintreten. Wenn man ein Pseudotoluidin zu untersuchen hat, welches höchstens 5 Grm. Toluidin enthält, so ändert man die Methode in der Weise ab, dass man die Oxalsäure nicht nach und nach, sondern die ganze zur Ausfällung nöthige Menge gleich auf ein Mal hinzufügt. Nach Verlauf einiger Stunden haben sich die Krystalle fest am Glase angesetzt. Man wäscht durch Decantiren, trocknet im Luftstrome und bestimmt die Gewichtszunahme des Glases. Vf. fügt analytische Belege hinzu, welche Folgendes ergeben. Es wurden gefunden: In einem Gemenge von 0,2 Grm. Ps. und 0,0154 T.: 0,0155 Grm.; in 0,102 Ps. und 0,029 T.: 0,0295; in 0,2 Ps. und 0,075 T.: 0,0755 und in 0,143 Ps. und 0,126 T.: 0,1265 Grm. Toluidin. (C. r. **74.** 219.)

A. Schukoffsky, Zur Analyse der *Frauenmilch.* Lange Zeit hielt man die Frauenmilch für eine im chemischen Sinne der Milch anderer Thiere ähnliche Flüssigkeit, welche sich von diesen nur durch die relative Menge ihrer Bestandtheile unterschiede; aber die nähere Bekanntschaft mit der Frauenmilch bewies, dass das Casein derselben sich chemisch von dem Casein sämmtlicher anderer Thiermilcharten unterscheidet, wie aus den Untersuchungen Biddert's zu ersehen ist. Aus den Untersuchungen dieses Autors (Untersuchungen über die chemischen Unterschiede der Menschen- und Kuhmilch. Inaug.-Dissert. Giessen 1869) ergab sich, dass die Frauenmilch nicht, wie die sämmtlicher anderer Thiere, durch jedes Reagens gerinnt. Diese Ungerinnbarkeit der Frauenmilch vereitelt sämmtliche Methoden, die zur Analyse anderer Milch angewandt werden. Wenn man Aether mit nicht ganz frischer Frauenmilch schüttelt, so mischen sich beide u. es entsteht ein dicke, durchsichtige Masse, die sich nach längerer Zeit in zwei Schichten sondert, in eine obere, dicke, dem abgekühlten Stärkekleister ähnliche, und eine untere, opalisirend durchscheinende. Giesst man zu der Mischung eine hinreichende Menge starken Alkohols (90—96 p. c.), so gerinnt sie schnell und es entstehen in ihr weisse Flocken von geronnenem Casein, welche sich an dem Boden des Gefässes absetzen, das Fett aber schwimmt je nach seiner Menge auf der Oberfläche tropfenförmig, fettaugenartig, oder, wenn sein Gehalt in der Milch sehr

gering war, ganz unsichtbar. Von diesem Verhalten der Milch zu Aether macht Vf. Gebrauch zur Bestimmung des Fettgehaltes. Er setzt zu 20—25 C.-C. Milch 20—25 C.-C. Aether, rührt das Gemisch, vermengt es mit 30—35 C.-C. starkem Alkohol und lässt das geronnene Gemisch 10—24 Stunden stehen. Nach Ablauf dieser Zeit hat sich an den Wänden des Gefässes Milchzucker in Form durchsichtiger, glänzender, gutgeformter, kleiner Krystalle abgeschieden. Filtrirt man das Gemenge, so bleiben die Caseinflocken und Zuckerkrystalle auf dem Filter, welches man sorgfältig mit wasserfreiem Aether und starkem Alkohol auswäscht, worauf das nachher auf dem Filter allein zurückbleibende Casein in getrocknetem Zustande pulverförmig mehlähnlich erscheint; nun wurde vom Filtrate auf dem Wasserbade der Aether abdestillirt, dann die Flüssigkeit in eine Glasschale gebracht und der Alkohol vorsichtig verdampft, wonach die Flüssigkeit einen specifischen, nicht widrigen Geruch angenommen hat. Gleich darauf bringt man die abgekühlte Flüssigkeit wiederum mit Aether vermengt, in einen mit einem Hahne versehenen Glastrichter, wo sich das Fett, mit dem Aether verbunden, von der Flüssigkeit trennt. Die ätherische Lösung lässt man freiwillig verdunsten, trocknet das Fett bei 100° und wägt es. (Ber. Chem. Ges. **5**. 75.)

8. Technische Chemie.

Metallurgie.

Danks' *rotirender Puddelofen*, über welchen bereits C.-Bl. 1872. 154 berichtet worden, ist ausführlich beschrieben und abgebildet im Polyt. Journ. **203**. 277. Ausserdem findet sich in letzterer Quelle folgende Notiz: Auf der Hütte der Boone Iron Compagny in Chattanooga stehen neun Ofen im Betriebe und puddeln Chargen von 600 Pfd. mit etwas Schrot und das Ausbringen an Luppenstäben beträgt regelmässig zwischen 650 und 700 Pfd. Die Puddler erhalten 4 Doll. 10 Cents Lohn per Tonne Luppenstäbe, wofür sie sich Gehülfen halten müssen; nur der Mann, welcher die Krahne für je zwei Ofen bedient, wird von der Hütte bezahlt. Die Puddler verdienen jetzt mehr als früher, wo sie beim Handpuddeln $7^1/_2$ Doll. per Tonne erhielten, und arbeiten dabei weniger. Die Puddelmeister machen nach 10 Stunden Schicht und ihre Gehülfen schmelzen in den beiden letzten Stunden das neue innere Futter, den „Fix" auf, so dass die Oefen für die Nachtschicht wieder fertig sind. — Auch in England fängt der Process an sich zu verbreiten. Die Carlton Iron Comp. zu Stockton bei Darlington baut 4 Oefen, und Hopkins, Gilkes u. Comp. zu Middlesbrough haben Anfangs Februar einen Ofen in Gang gesetzt (Berggeist 1872. Nr. 16; Polyt. Journ. **203**. 419.)

Montefiore-Levy und **Künzel** antworten auf die Bemerkung von Ruolz und de Fontenay (C.-Bl. 1872. 75.) über die *Priorität der Fabrication der Phosphorbronze*. (C. r. **74**. 314.)

Zuckerfabrication, Producte der Gährung.

O. Kohlrausch, Bericht über das *J. Schröder'sche Zuckergewinnungsverfahren* in der Fabrik von M. Weinrich und A. Mettenheimer zu Pecek in Böhmen. Das Verfahren besteht darin, dass man auf Krystall gekochte Masse in Blechkästen füllt, in welchen bis zum Erkalten der Masse noch feines Korn anschiesst, die Kästen dann ausstöst, die Füllmassestücke ganz (nicht wie gewöhnlich durch Maschinen zerkleinert) in die Centrifuge setzt, schleudert und eventuell mit Dampf deckt. (Polyt. Journ. **203**. 133.)

E. Robert bemerkt, dass die erneuerte *Gährung des Weines* in den Fässern während der Weinblüthe wohl dadurch zu erklären sei, dass die Luft um diese Jahreszeit sehr reich an Keimen von Mycoderma vini sein mag. (C. r. **74**. 683.)

P. Thenard; A. de Vergnette-Lamotte; Balard; Pasteur und Andere, Ueber die *Conservirung des Weines* durch Erhitzen; Prioritätsstreit. (C. r. **74**. 293. 539. 561. 569. 787. 791. 813. 845. 848.)

Färberei, Photographie.

M. Reimann bleibt trotz der Entgegnung Springmühl's (C.-Bl. 1872. 218) dabei, dass eine *Beschwerung der Seide mit pikrinsaurem Blei* bis jetzt nicht ausgeführt wird. Sollte, was Vf. indess noch bezweifelt, in einer Seide wirklich pikrinsaures Blei aufgefunden worden sein, so habe es gewiss nicht in der Absicht des Färbers gelegen, mit pikrinsaurem Blei zu beschweren, vielmehr dürfte in diesem Falle das Grün, was aber für Dunkelgrün auch wohl nie geschieht, mit Pikrinsäure nüancirt worden und die fertig gefärbte Seide durch den sogenannten Bleithran hindurchgenommen sein. Hierbei könnte die Pikrinsäure sich mit Bleioxyd verbinden und etwas pikrinsaures Blei ganz unabsichtlich entstehen. Von einer absichtlichen Beschwerung mit pikrinsaurem Bleioxyd könne indess nicht die Rede sein. (D. Ind.-Ztg. 1872. 98.)

Rud. Wagner, Beiträge zur *Technologie der Gerbstoffe.* (D Ind.-Ztg. 1872. 92.)

Th. Goldschmidt, Ueber die *Verfälschung* der in der Färberei angewendeten *Zinnpräparate.* (Polyt. Centralbl. 1872. 204.)

Stender's durch Lichtdruck erzeugte, eingebrannte *Gold- und Silberdecorationen* auf Porcellan, Glas, Email etc. Eine Hervorhebung der Vorzüge ohne Angabe der Ausführung des Verfahrens. (Pol. Centralbl. 1872. 203.)

Verschiedenes.

Fr. Pastor, *Asphaltpapier-Fabrication.* Die Fabrication dieses Verpackungs-Materials ist so einfach und überraschend productiv, dass sie die bisher bekannte Methode der Fabrication von Wachspapier gänzlich verdrängt; man ist im Stande vermittels einer Maschine, welche der Erfinder zu 200 Thlr. liefert, bis zu 10000 Ellen pro Tag fertiges Material darzustellen. Die Ueberzugsmasse besteht aus purem Asphalt von Steinkohlentheer, der indess nicht allzu hart abgekocht sein darf; ist letzteres der Fall, so wird etwas Terpentinöl zugesetzt. 1 Liter Asphalt kostet $1^1/_3$ Thlr. und genügt für über 1000 Ellen. (Muster-Z. **21**. 56.)

S. B. Darwin's *Abschlussvorrichtung für Gasretorten.* Diese Vorrichtung hat den Zweck, beim Betriebe durch selbstthätiges Einsetzen Retorten, je nachdem sie gefeuert werden oder nicht, in die ganze Leitung einzuschliessen oder abzusperren. (Polyt. Journ. **203**. 384.)

Le Chatelier, Ueber die *Reinigung der Abfallwässer.* (Bull. Soc. d'Encour. [2] **18**. 547.)

Bufalini hat die Entdeckung gemacht, dass eine Verbindung von *Campher und Carbolsäure* ein ausgezeichnetes *Conservirungsmittel* für anatomische Präparate abgiebt. Durch den Contact der Carbolsäurekrystalle mit denen des Camphers bildet sich eine ölige und dichte Substanz, welche man in einer hinreichenden Menge von mit Zinnober gefärbtem Petroleum (70 Grm. Carbolsäure und Campher und 200 Grm. Petroleum) löst. Diese Flüssigkeit injicirt man oder taucht in dieselbe die zu conservirenden Präparate. Die bereits lange conservirten Präparate werden wieder weich und biegsam, wenn man sie in laues Wasser bringt. (N. Jahrb. Pharm. **37**. 116.)

Ljubomir Kleritj, Die theoretische und praktische Verwendung einer *neuen Sprengpatrone und Ladungsmethode.* (B. u. Hüttenm. Z. **31**. 92.)

Ueber die Bildung von Chloral,

von

A. Wurtz und G. Vogt.

Wurtz hat früher (C.-Bl. 1871. 611) angegeben, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Aldehyd unter geeigneten Bedingungen eine gewisse Menge von Chloracetyl und eine Verbindung von Chloracetyl mit Aldehyd entsteht. Diese Reaction ist analog dem Verhalten anderer Aldehyde, z. B. des Bittermandelöles, dessen Umwandelung durch Chlor in Chlorbenzoyl durch die classischen Arbeiten von Liebig und Wöhler constatirt worden ist; indessen ist die Einwirkung auf Aldehyd keineswegs so glatt, wie die auf Bittermandelöl. Jener Körper besitzt eine grosse Neigung, sich zu polymerisiren, und man erhält deshalb durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor gechlorte Derivate von Condensationsproducten, unter denen Kraemer und Pinner Crotonchloral aufgefunden haben (C.-Bl. 1870. 322.)

Unter den bekannten Bedingungen bildet sich aus dem Aldehyd nicht Chloral, oder das Hydrür des Trichloracetyls, mit anderen Worten, es ist nicht die Methylgruppe des Aldehyds, $\bar{C}H_3 - \bar{C}H\bar{O}$, sondern die ungesättigte Gruppe $-\bar{C}H\bar{O}$, welche angegriffen wird, und so entsteht Chloracetyl, $\bar{C}H_3 - \bar{C}\bar{O}Cl$. Vff. haben vermuthet, dass man die letztere Gruppe verhindern könne, der Einwirkung des Chlors nachzugeben, wenn man sie durch Fixation anderer Elemente sättigt. Diese Sättigung ist bereits durch eine von Wurtz und Frapolli (C.-Bl. 1858. 757) dargestellte Verbindung realisirt, welche erhalten wurde, als man Chlorwasserstoff in ein Gemenge von Aldehyd und Alkohol leitete. In dem so gewonnenen Producte, $\bar{C}H_3 - \bar{C}H\begin{cases}\bar{O}\bar{C}_2H_5\\Cl\end{cases}$ ist die Gruppe $\bar{C}H\bar{O}$ des Aldehyds ersetzt durch die Gruppe $\bar{C}H\{(\bar{O}\bar{C}_2H_5)Cl$ und man konnte hoffen, dass in diesem Körper durch die Einwirkung von Chlor nicht die letztere schon chlorhaltige Gruppe, sondern vielmehr die

Methylgruppe CH_3 angegriffen werde. Der Versuch hat dies bestätigt. Indem die Vff. die chlorirte Verbindung von WURTZ und FRAPOLLI der Einwirkung von Chlor, unter Zusatz einer geringen Menge Jod, unterwarfen, erhielten sie den vierfach gechlorten Körper $CCl_3 - CH\{(OC_2H_4)Cl$. Dieses Product wurde durch Erwärmen mit Phosphorsuperchlorid gereinigt. Man erhielt eine bei 183—188° siedende Flüssigkeit, deren spec. Gewicht 1,426 bei 0° war. Der Körper ist also identisch mit dem *Tetrachloräther*, $C_4H_6Cl_4O$, welchen MALAGUTI durch directe Einwirkung von Chlor auf Aether und HENRY neuerlich durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Chloralalkoholat erhalten haben. HENRY giebt den Siedepunkt 188° und die Dichte 1,421 bei 15° an.

Der *Tetrachloräther* geht leicht in Chloral über; man braucht ihn nur einige Zeit in geschlossenem Gefässe mit Wasser auf 100° zu erhitzen, um ihn in Alkohol, Chlorwasserstoff und Chloral zu spalten:

$$CCl_3 - CH\{(OC_2H_5)Cl + H_2O = HCl + C_2H_5.OH + CCl_3 - COH.$$

Bei einem Versuche, dessen Einzelheiten die Vff. an einem anderen Orte beschreiben werden, wurden 20 Grm. Tetrachloräther mehrere Tage lang mit Wasser im Wasserbade erhitzt und man erhielt auf diese Weise bei geeigneter Behandlung 10 Grm. reines Chloral. — Einige Tage lang im Wasserbade erhitzt, geht der Tetrachloräther in Chlorwasserstoff und Trichloracetal über:

$$CCl_3 - CH\{(OC_2H_5)Cl + C_2H_5.OH = ClH + CCl_3 - CH\{(OC_2H_5)_2.$$

Allein dabei bildet sich immer durch Einwirkung der entstandenen Salzsäure auf den Alkohol eine merkbare Menge Chloräthyl. Ein Versuch, bei welchem man 20 Grm. Tetrachloräther mit 30 Grm. Alkohol erhitzte, ergab 8 Grm. Chloräthyl. Das Trichloracetal, welches sich bei der Reaction gebildet hatte, siedete zwischen 199 und 201°.

Mit Schwefelsäure destillirt, giebt der Tetrachloräther Aethylchlorür und Chloral.

Man sieht, dass das bei diesen verschiedenen Reactionen erhaltene Chloral ein directes Derivat des Aldehyds ist. Der Aldehyd wurde zuerst durch Alkohol und Chlorwasserstoffsäure in Monochloräther (WURTZ und FRAPOLLI) und dieser darauf in Tetrachloräther und Chloral umgewandelt. Man hat also Chloral mit Aldehyd, Alkohol, Chlorwasserstoffsäure und Chlor erhalten. Dies sind nun genau die Producte, welche bei der Darstellung des Chlorals vorhanden sind, wenn man Chlor auf Alkohol einwirken lässt. STAS hat früher die Gegenwart von Aldehyd unter den Producten der Einwirkung von Chlor auf schwachen Alkohol nachgewiesen. Man begreift, dass in der ersten Phase der Chloralbereitung sich nur geringe Mengen von Aldehyd bilden können. Denn unter dem Einflusse des überschüssigen Alkohols und der Chlorwasserstoffsäure, welche fortwährend entsteht, muss sich der Aldehyd sofort in Monochloräther und dieser durch die Einwirkung des Chlors in Tetrachloräther umwandeln. Der letztere Körper giebt Chloral durch Einwirkung von Wasser und Chloracetal durch Einwirkung von Alkohol. Nun findet sich, wie aus den Versuchen von LIEBEN bekannt ist, Perchloracetal unter den Producten der Einwirkung von Chlor auf Alkohol und spielt eine Rolle bei der Darstellung des Chlorals. Gleichwohl scheint die Hauptreaction, welche zur Bildung des Chlorals führt, die des Wassers auf Tetrachloräther zu sein. Und dieses Wasser, unabhängig von dem, welches der Alkohol schon enthält, entsteht während der ersten Phase der Reaction selbst durch die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Aldehyd und Alkohol:

$$CH_3 - CHO + C_2H_5.OH + HCl = CH_3 - CH\{(OC_2H_5)Cl + H_2O.$$

Es zersetzt den Tetrachloräther nach der oben gegebenen Gleichung in Chloral, Chlorwasserstoffsäure und Alkohol, welcher wieder mit einer neuen Menge Aldehyd und Chlorwasserstoffsäure in Reaction treten kann. Man begreift hiernach, dass eine geringe Menge Wasser, welches abwechselnd gebildet und zersetzt wird, sich an der Erzeugung einer grossen Menge von Chloral betheiligen kann.

Um den Aldehyd in Chloral zu verwandeln, genügte es also, gewisse Elemente in der Aldehydgruppe CHO zu fixiren, indem man auf Aldehyd und Alkohol Chlorwasserstoff einwirken liess. Es schien den Vff. interessant, zu untersuchen, ob man nicht zu demselben Resultate gelangen würde,

indem man bei diesem Versuche statt des Alkohols Wasser anwendete. Theoretisch scheint eine solche Substitution möglich, indem dabei ein Körper von der Zusammensetzung $CH_3 - CH\{(OH)Cl$ entstehen könnte, welcher der von WURTZ und FRAPOLLI erhaltenen Verbindung entsprechen würde, und einfach gechlorten Alkohol oder das Chlorhydrin des Aethylidenglykols $CH_3 - CH\{(OH)_2$ repräsentiren würde. Wenn auf eine solche Verbindung Chlor einwirkt, so könnte dies aus ähnlichen Ursachen wie in dem vorhergehenden Falle lieber die Gruppe CH_3 als die andere angreifen. Auch diese Voraussetzung ist durch den Versuch bestätigt worden.

Wenn man Aldehyd mit gewöhnlicher Chlorwasserstoffsäure versetzt, so tritt eine sehr lebhafte, von Wärmeentwickelung begleitete Reaction ein; die Flüssigkeit bräunt sich leicht und beginnt nach einiger Zeit zu sieden. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, sind die Vff. in folgender Weise zu Werke gegangen. Reiner und abgekühlter Aldehyd wurde mit Eiswasser in dem Verhältniss gleicher Molekulargewichte gemischt, das Gemenge auf — 10° abgekühlt und vorsichttig mit dem ungefähr gleichen Gewichte mässig conc., ebenfalls auf — 10° abgekühlter Salzsäure versetzt. In das farblose oder schwach gelbliche Gemisch leitete man einen Chlorstrom und kühlte ab. Nach Verlauf einiger Stunden erhitzte man gelinde und fuhr unterdess mit dem Einleiten von Chlor fort, indem man von dem Gefässe aus ein gekrümmtes Rohr in einen Recipienten leitete. Sobald die Temperatur auf 100° gestiegen war, begann sich eine dicke klebrige Flüssigkeit auf dem Boden des Recipienten anzusammeln. Sie war durch den Chlorstrom mit fortgerissen und floss aus dem Rohre tropfenweise ab. Verfährt man in solcher Weise, so erhält man eine ziemlich bedeutende Menge dieser Flüssigkeit, unter Umständen soviel, als dem Gewichte des angewandten Aldehyds entspricht. Dieselbe ist ein Hydrat des Dichloraldehyds, gemengt mit Chloralhydrat. Der Destillation unterworfen, geht sie fast vollständig unterhalb 105° über. Mit überschüssiger Schwefelsäure destillirt, giebt sie ein Gemenge von Dichloraldehyd und Chloral, welches bei der Destillation zwischen 85 und 98° übergeht. Alle Versuche, diese gechlorten Körper von anderen zu trennen, sind erfolglos geblieben. Ihre Siedepunkte liegen einander zu nahe (Chloral 95°, Dichloraldehyd 88—90°, PATERNO, welcher diesen Körper durch Zersetzung von Dichloracetal mittels Schwefelsäure erhalten hat). Doch haben die Analysen dargethan, dass diejenigen Theile, welche unterhalb 90° übergehen, im Allgemeinen reicher an Dichloraldehyd sind, als der Theil, der beim Siedepunkte des Chlorals destillirt. Wenn man letzteren der Luft aussetzt, so bilden sich bisweilen Krystalle von Chloralhydrat. Die an Dichloraldehyd reicheren Fractionen geben dagegen mit Wasser ein syrupartiges Hydrat.

Wenn man kaustisches Kali auf das Gemenge von Dichloraldehyd und Chloral einwirken lässt, giebt letzteres Chloroform, während ersterer eine andere Zersetzung erleidet.

Bei einem Versuche zersetzte man 13 Grm. des bei 90° siedenden Gemenges und erhielt 3,5 Grm. Chloroform. Die Flüssigkeit hatte sich geschwärzt und man konnte darin die Gegenwart einer beträchtlichen Menge von Chlorkalium und einer organischen Säure nachweisen, welche im Wasser löslich war und mit basischessigsaurem Blei einen reichlichen Niederschlag gab. Diese Säure wurde nicht näher untersucht. Ausser Zweifel ist, dass das Kali dem Dichloraldehyd das Chlor entzieht und darauf die sauerstoffhaltigen Körper, welche hierbei entstehen und ohne Zweifel sehr unbeständiger Natur sind, modificirt. Durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von Chlorwasserstoff und Aldehyd erhält man eine ziemlich bedeutende Menge der oben erwähnten klebrigen Flüssigkeit. Bei einem Versuche mit 15 Grm. reinem Aldehyd, gemischt mit einigen Grm. Wasser und 10 Grm. mässig conc. Salzsäure, erhielt man in dem Recipienten 15 Grm jenes klebrigen Productes, abgesehen von der Quantität, welche in dem flüssigen Gemenge gelöst blieb. In der beschriebenen Weise verläuft die Reaction nur, wenn man die erwähnten Vorsichtsmaassregeln anwendet. Lässt man sich im Gegentheile einerseits das Gemenge von Aldehyd und Salzsäure erhitzen und wendet andererseits einen grossen Ueberschuss des letzteren an, so ist es schwer, die Färbung des Gemenges und die Umwandelung einer grossen Menge von Aldehyd zu vermeiden. Zwar entfärbt sich das braune Gemisch unter dem Einflusse des Chlors, aber die klebrige Flüssigkeit, welche auch in diesem Falle übergeht, tritt in viel geringerer Menge auf und nimmt auch unlösliche Producte mit, welche sich entweder sofort oder wenigstens bei der Destillation abscheiden. Diese erstarren bisweilen zu einer Krystallmasse. Zu gleicher Zeit treten gegen das Ende der Operation Krystalle auf, sei es

in der Röhre, welche zu dem Recipienten führt, sei es in der sauren Flüssigkeit, welche der Einwirkung des Chlors unterworfen wurde, nach deren Abkühlung. Diese Krystalle sind *Crotonchloral* (Kraemer und Pinner), welches bei 75° schmilzt. Auch in der öligen Flüssigkeit kann man eine gewisse Menge von Crotonchloral nachweisen. Wenn man dieselbe der Destillation unterwirft, so geht sie innerhalb sehr weiter Temperaturgrenzen über und das Thermometer steigt bis über 200°. Destillirt man die zwischen 150 und 180° übergegangene Fraction mit Schwefelsäure, so lässt sich eine gewisse Menge Crotonchloral von der Zusammensetzung und den Eigenschaften, welche Kraemer und Pinner angegeben haben, abscheiden. Bei allen diesen Versuchen haben die Vff. die Entstehung unlöslicher Producte beobachtet, welche sich zuerst aus der Flüssigkeit in Form von öligen Körpern abscheiden und zuletzt in der sauren Lösung als eine gelbe harzige Masse zurückbleiben. Da durch die Einwirkung von Chlor auf Aldehyd Salzsäure entsteht, so entstand die Frage, ob der Zusatz von Salzsäure für die Bildung des Chlorals nothwendig sei, oder ob man nicht durch Zusatz von Wasser dasselbe Resultat erreichen könne. Einerseits könnte die gebildete Salzsäure die Rolle derjenigen, welche man hinzufügt, übernehmen. Andererseits begreift man, dass das Molekül des Aldehyds durch die Elemente des Wassers gesättigt wird. Aldehyd erhitzt sich beim Mischen mit Wasser, und diese Temperaturerhöhung weist unzweifelhaft auf eine chemische Verbindung hin. Das Gemenge könnte ein gesättigtes, aber sehr unbeständiges $CH_3 - CH(OH)_2$, isomer mit dem Glykol, enthalten, welcher sich, wie man weiss, durch directe Vereinigung von Wasser und Aethylenoxyd, isomer mit dem Aldehyd, bildet. Wenn Chlor bei niedriger Temperatur auf ein solches Hydrat einwirkt, so könnte die Methylgruppe des Moleküls angegriffen werden. Um hierüber Aufschluss zu erhalten, wurde folgender Versuch ausgeführt.

50 Grm. Aldehyd wurden mit 20 Grm. Wasser gemischt, nachdem beide Mengen zuvor auf 0° abgekühlt waren. In 4 Minuten stieg das Thermometer auf 19,5°, während die Temperatur der Luft 16° betrug. Man fügte darauf 80 Grm. Wasser von 16° hinzu und beobachtete eine neue Temperaturerhöhung bis zu 32°. Endlich setzte man noch 50 Grm. Wasser hinzu und leitete 6 Stunden lang bei —10° und darauf 2 Tage lang im Wasserbade einen Chlorstrom hindurch. In dem Recipienten hatten sich 40 Grm. des oben erwähnten klebrigen Hydrates condensirt u. durch Destillation mit Schwefelsäure erhielt man daraus ein Gemenge von Dichloraldehyd und Chloral, gerade so, wie beim vorher beschriebenen Versuche. In der sauren Flüssigkeit, durch welche man das Chlor hindurch geleitet hatte, fand sich noch eine Portion der bei der Reaction gebildeten gechlorten Producte gelöst. Kein harziger Körper hatte sich abgeschieden.

Die Bedingungen, unter welchen hier das Chloral und das Dichloraldehyd entstanden sind, sind fast dieselben, welche neuerlich Pinner (C.-Bl. 1871. 356) eingehalten hat, nur dass dieser, um die Polymerisation des Aldehyds zu vermeiden, Marmor hinzufügte, damit dieser die entstehende Salzsäure immer neutralisire. Die oben beschriebenen Versuche zeigen aber, dass die Gegenwart von Salzsäure die Bildung von Dichloraldehyd und Chloral nicht verhindert und dass man im Gegentheile versucht sein kann, ihr eine günstige Wirkung zuzuschreiben. Uebrigens beseitigt der Marmor, wenn er auch die Ansammlung einer grösseren Menge von Salzsäure verhindert, doch nicht die Gegenwart derselben, denn die Flüssigkeit bleibt während des ganzen Versuches sauer, sonst könnte sie den Marmor nicht angreifen. Nun genügt aber nach den Versuchen von Kekulé eine Spur von Salzsäure, um die Entstehung von Paraldehyd zu bewirken. In der That haben die Vff., als sie einen nach Pinner vorgenommenen Versuch in dem Moment, in welchem das Chlor die auf —10° abgekühlte Flüssigkeit passirte, unterbrachen, an der Oberfläche der Flüssigkeit Krystalle von Paraldehyd nachweisen können, welche, sobald letztere die gewöhnliche Temperatur angenommen hatte, schmolzen. Die Vff. erwähnen noch, dass sie bei einer Wiederholung des Pinner'schen Versuches ebenfalls die Entstehung des erwähnten klebrigen Hydrates in dem vorgelegten Recipienten beobachtet haben. Bei einem Versuche hatte sich das Hydrat in dem Ballon selbst aus der Chlorcalciumlösung beim Abkühlen als eine Krystallmasse abgeschieden. Es konnte durch Decantation getrennt werden und lieferte, mit Schwefelsäure destillirt, ein Gemenge von Dichloraldehyd u. Chloral, wie bei den früheren Versuchen. (C. r. 74. 777.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber gewisse Reactionen der Phenolsulphosäuren, von C. Girard u. G. de Laire. Dusart und Bardy haben (C.-Bl 1870. 722) unter anderen angegeben, dass sie durch Einwirkung von Phenolschwefelsäure auf Anilin Diphenylamin erhalten hätten. Erhitzt man nach den Vff. gleiche Moleküle phenolschwefelsaures Natrium mit Anilin, so erhält man keine Spur von Diphenylamin. Wendet man indess 2 oder 3 Moleküle Anilin auf 1 Molekül phenolschwefelsaures Natrium an, so erhält man eine gewisse Menge Diphenylamin, während eine beträchtliche Menge freies Ammoniak entwickelt wird. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass die Bildung des letzteren nicht auf Substitution des Phenylrestes des Phenols für den typischen Wasserstoff des Anilins beruht, sondern dass sie erfolgt durch die einfache Wirkung des Anilins auf ein Anilinsalz. (Chem. News **24**. Nr. 623; vergl. C.-Bl. 1872. 116.)

Technische Notizen.

Zur Kenntniss der Knochenkohle, von C. Stammer. Es ist eine oft beobachtete Thatsache, dass bei der Behandlung des Spodiums mit Salzsäure in den Zuckerfabriken die Entfernung des Calciumcarbonates nicht so vollständig erfolgt, als die Menge der angewendeten Säure erwarten lässt, dass indess die Salzsäure vollständig durch Kalk neutralisirt wird und dabei doch die Phosphate der Kohle nicht in gleichem Maasse in Lösung gehen. Diese scheinbaren Widersprüche sind nur zu erklären, wenn man nachweist, dass Kalk noch in anderer Form, als man bisher angenommen hat, also nicht als Carbonat oder Phosphat, in gebrauchter Knochenkohle enthalten ist. Zunächst wies der Vf. nach, dess der Kalk nicht als solcher oder als Hydrat vorhanden ist. Es war ihm nicht möglich, durch Kohlensäure oder Ammoniumcarbonat die Menge des Calciumcarbonates zu vermehren. Directe Analysen, die theils von dem Vf. selbst, theils von H. Schulz ausgeführt wurden, zeigten, dass in jeder gebrauchten Knochenkohle 0,7 bis 3,9 p. c. Kalk, der weder an Kohlensäure, noch an Phosphorsäure oder Schwefelsäure gebunden ist, enthalten sind. Dieser Kalk ist vorhanden in Verbindung mit organischen Substanzen. Schon durch Wasser kann man diese Verbindungen der Kohle zum Theil entziehen. 20 Grm. Knochenkohle gaben selbst nach dem Glühen im Wiederbelebungsofen 0,2 bis 9,57 p. c. ihres Gewichtes an Wasser ab; der Verdampfungsrückstand hinterliess beim Glühen 0,13 bis 0,4 Calciumcarbonat. Neben diesen löslichen organischen Kalkverbindungen werden natürlich in noch grösserer Menge unlösliche vorhanden sein. Durch die Nachweisung ihrer Gegenwart ist die früher als mangelhaft bezeichnete Wirkung der Salzsäure vollständig erklärt. Die Natur der organischen Kalkverbindungen bespricht der Vf. nicht. (Ztschr. d. Ver. f. Rübenzucker.-Ind. 1871. 332.)

Englische Patente. J. W. Doble, *Gewinnung des Silbers aus seinen Erzen.* Die Erze werden mit Kochsalz geröstet und dann amalgamirt, die Rückstände in luftdichten Kammern mit Kohlensäure behandelt, das entstehende kohlensaure Natron durch Auslaugen entfernt und gewonnen. Die Kohlensäure wird durch das Brennen von Kalkstein erzeugt; der hier gewonnene Aetzkalk wird abgelöscht und durch Einleiten des beim Rösten der Erze entstehenden Chlors zu Chlorkalk verarbeitet. — F. Claudet, s. S. 39. — J. N. Lambert, *Künstliche Lithographirsteine.* Ein glatt gehobelter Holzblock wird mit einer Mischung von Gelatine, kieselsaurem Natron und dichromsaurem Kali überzogen und zum Trocknen dem Sonnenlichte ausgesetzt. Die für eine solche künstliche Platte erforderliche Tinte ist eine Lösung von Gelatine oder Eiweiss in einer gesättigten Lösung von dichromsaurem Kali, gemischt mit irgend einem beliebigen Farbstoffe. — T. Schwartz, *Holzessig-Fabrication.* Die Specialität der Darstellungsweise besteht im langsamen Erhitzen des Holzes auf 120°, um den grössten Theil der Feuchtigkeit auszutreiben, bevor die eigentliche Essigdestillation beginnt. Das nach beendigter Operation verbleibende Material ist trocken und hart, für verschiedene Zwecke in den Künsten verwendbar. — M. A. Clark für Aubertin (Paris). *Oxydation.* Das Patent bezieht sich auf die Oxydation verschiedener Stoffe in Dampfform. Dieselben werden, mit Luft gemengt, über dunkelroth glühendes Chromoxyd geleitet. Der diesem Oxyde durch den zu oxydirenden Körper entzogene Sauerstoff wird durch den der atmosphärischen Luft wieder ersetzt. — J. F. Crease, *Firniss für metallische Oberflächen.* Carbol-, Xylyl-, Rosolsäure oder sonst eine der Theersäuren mit Portlandcäment zusammengerieben, giebt einen vortrefflichen Metallfirniss. — J. Wright für P. E. Minor und B. F. Britton (Newjork). *Wasserdichte Mischung.* Um Tuch und sonstige Stoffe wasserdicht zu machen, werden selbe mit einer Mischung von Terpentin, Ricinusöl, Schellack in Alkohol und Glycerin überzogen. — A. P. Vassard, *Dünger.* Cloakenflüssigkeit oder sonst ein ammoniakhaltiges Abflusswasser wird erst mit Sauerphosphat u. phosphorsaurem Natron, dann mit schwefelsaurer Magnesia und schwefelsaurer Thonerde vermengt. — J. Duncan und J. Stenhouse, *Reinigung von Zucker.* Um das im Rohsyrup oder in anderen Saccharinlösungen vorkommende Eisen zu entfernen, wenden die Patentinhaber die Schwefelverbindungen

der alkalischen Erden an. Natürlich muss von den Sulphiden nur so viel zugesetzt werden, als erforderlich, um das Eisen niederzuschlagen. Ist die zu behandelnde Lösung sauer, so neutralisirt man sie mit Kreide, bevor die Schwefelmetalle zugesetzt werden. — H. CHANCE für J. GRIDLEY (Newyork). *Concentration von Schwefelsäure.* Das Patent bezieht sich auf den zur Schwefelsäure-Concentration erforderlichen Apparat. Er besteht aus mehreren Retorten, stufenweise geordnet in einem schief aufsteigenden Flammenofen. Die Retorten sind mit einander verbunden; die höchst liegende empfängt die wässrige Schwefelsäure, welche, nachdem sie theilweise dichter geworden, in die nächst untere fliesst u. s. f. Die niedrigst liegende Retorte ist im heissesten Theile des Ofens, die höchste im mindest heissen. — J. W. BURTON. *Schmieröle.* Geringe Sorten von Oelen u. Fetten werden, um sie für Schmierzwecke geeigneter zu machen, mit Bittermandelöl versetzt. — W. POLLOCK, *Färben mit Türkischroth.* Die Gewebe werden aus der Oelung gleich in Alaunlösung gebracht, wodurch sich im Stoffe ein Niederschlag von Thonerdehydrat bildet. — H. LARKIN, A. LEIGHTON und W. WHITE, *Eisen- und Stahlbereitung.* Lösung der Erze in Salzsäure, Decantiren, Eindampfen bis zur Abscheidung von Chlorürkrystallen und Umwandlung derselben durch Wasserdampf, Sauerstoff u. s. w. in Oxyde. — C. CROCFORD, *Darstellung von Alkalien.* Solche Metalloxyde, die dessen fähig sind, werden in kaustischen Alkalien gelöst und zu diesen giebt man die Sulphide der resp. Alkalimetalle, welche nun in kaustische Alkalien übergehen, während die gelöst gewesenen Metalloxyde als Sulphide niederfallen. — G. CLIFFORD, *Verbessertes Material für Thon- und Graphittiegel.* Beimengung von Smirgel, Korund oder sonst einem Thonerdeanhydrid zum Tiegelmaterial. — J. UNWIN, *Ueberziehen mit Nickel.* Auflösen von Nickel in einer Lösung von oxalsaurem Kali unter Zusatz von Salpetersäure und Niederschlagen mittels eines Elektromagnets. — J. HARGREAVES und T. ROBERTSON, *Darstellung von schwefelsauren Salzen.* Schweflige Säure wird, mit Luft und Wasserdampf gemengt, in abwärts gehender Richtung über erhitztes Chlorkalium und -natrium geleitet. (Ber. Chem. **5.** 62. 160.)

Vergleichung der Pepsinsorten des Handels, von L. PANUM. Seitdem O. LIEBREICH ein neues Verfahren zur Darstellung einer wirksamen und haltbaren Lösung des Pepsins erfunden hat, ist das längere Zeit unverdient in Misscredit gestandene Pepsin wieder zu Ehren gebracht worden und LIEBREICH hat, wie mit dem Chloralhydrat als Schlafmittel, so mit der Pepsinessenz als Verdauungsmittel Tausenden einen Dienst geleistet. Es wäre sehr zu bedauern, wenn, wie es schon einmal der Fall war, das Pepsin seinen wohlverdienten Ruf, das beste Mittel zur Beförderung der Verdauung zu sein, wegen unwirksamer Präparate des Handels wieder verlöre und deshalb wieder in Vergessenheit geriethe; darum verdienen vergleichende Untersuchungen der im Handel vorkommenden Pepsinpräparate in Bezug auf ihre Wirkung die weiteste Verbreitung. Wie früher schon HAGER hat neuerdings L. PANUM (Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften, 1871, Nr. 51) solche Untersuchungen vorgenommen, und er hat gefunden, dass die nach LIEBREICH's Vorschrift bereitete Flüssigkeit (Pepsinessenz oder Verdauungsflüssigkeit des Apothekers SCHERING in Berlin) viel schneller eine vollständige Auflösung des aus Ochsenblut dargestellten Fibrins bewirkte als irgend ein anderes Präparat. Nächst derselben wirkte das sogen. französische Pepsin am schnellsten; doch war der Unterschied zwischen ihm u. den beiden anderen deutschen Pepsinsorten (SIMON's auflösbares Pepsin des Apothekers SIMON in Berlin und BRÜCKE's Pepsin von SITTEL in Heidelberg) nur gering. Das französische Präparat enthielt als Zusatz Amylum, welches bei der Benutzung einen unlöslichen Bodensatz bildet. Ganz wirkungslos sind die sogen. französischen Pepsinkuchen („WASSWANN's Pepsin"), welche, wie die Analyse ergab, so gut wie stickstofffrei sind und nur aus einer roth gefärbten Mischung von Mehl und Zucker bestehen. Aehnliche Pepsinkuchen werden von dem Bonbonsfabrikanten FRANZ SCHULZ in Berlin angefertigt, der sehr naiv HAGER's günstige Ergebnisse der Untersuchung gelösten Pepsins auf sein unwirksames Zuckerwerk bezieht. (Pol. C.-Bl. **26.** 405.)

Ueber die Stassfurter Kali-Industrie, von TH. BECKER. Ausführliche, durch analytische Untersuchungen begründete Darstellung des Verfahrens der Chlorkaliumbereitung aus Carnallit, Gewinnung von Brom aus der letzten Lauge, Eindampfen der Lauge davon bis zum gelinden Schmelzen und Eingiessen in Blöcke, welche bei 55 Proc Chlormagnesiumgehalt in englischen Baumwollenspinnereien Verwendung finden; Schlämmen von Kieserit und Verarbeitung auf Bittersalz (Polyt. J. **189.** 238); Glühen der hauptsächlich schwefelsaure Kali-Magnesia enthaltenden Tischsalze mit niedrigprocentigen Salzen in Flammöfen, Mahlen in Kaffeemühlen und Verkaufen zu Düngzwecken. Analytisches Verfahren bei Untersuchung der Salze. Die Verdienste FRANK's um die Stassfurter Kalisalz-Industrie werden besonders hervorgehoben. (Polyt. J. **203.** 194.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No. 17. **Chemisches Central-Blatt.** 24. April 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

Chemisches Central-Blatt.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

J. G. Poggendorff, Historisches über die Veränderung des *Gewichtes* der Körper beim Heben und Senken. (Poggend. Ann. **144**. 336.)

Becquerel und **Edm. Becquerel**, Ueber *Bodentemperaturen* 0,1 Mtr. unterhalb der Erdoberfläche im Dec. 1871. (C. r. **74**. 212.)

Duclaux, Ueber den Einfluss *der Winterkälte auf Samenkörner*. (C. r. **74**. 802.)

P. Riess, Die *Elektrophormaschinen* betreffend. (Poggend. Ann. **144**. 333.)

H. Emsmann, Ein Collector für *Frictionselektrisirmaschinen*. (Pogg. Ann. **144**. 332.)

H. Schneebeli, Stossversuche mit *Kugeln aus verschiedenem Metall*. (Poggend. Ann. **144**. 328.)

2. Allgemeine Chemie.

Jul. Thomsen weist die völlige Ungültigkeit der von Berthelot in seinen *thermochemischen Untersuchungen:* Ueber die Bildungswärme der Nitrate der sauerstoffhaltigen Verbindungen des Stickstoffes u. s. w. berechneten Zahlenwerthe nach. Es ergiebt sich, dass die Bildungswärme von Stickoxyd aus seinen Bestandtheilen nicht wie Berthelot angenommen hat, + 6900 Cal., sondern 8870 ist. Ferner berechnet B. für $\frac{1}{2}$ $(N_2\Theta_2,\Theta,Aq)$ = −6600 und für (N,Θ) = + 3000, während Thomsen für diese beiden Reactionen + 18170 u. + 19568 gefunden hat. Mit diesen fehlerhaften Zahlen rechnet nun B. weiter, indem er sich mit Hypothesen hilft, wo die Versuche fehlen, und gelangt schliesslich zu einem Endresultate, welches die Bildungswärme der 5 Stickstoffoxyde im wasserfreien gasförmigen Zustande gedacht enthält. Diese Zahlen sind erstens ganz hypothetisch und zweitens von den vorstehenden enormen Fehlern so stark influirt, dass nicht einmal die Art der Affinität, ob positiv oder negativ, correct ist. Natürlich sind dann auch die folgenden allgemeinen Betrachtungen ebenso falsch wie die Zahlen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 181.)

Jul. Thomsen, Das Phänomen der *Affinität* nach Multiplen gemeinschaftlicher Constanten. Vf. hat schon vor längerer Zeit beobachtet, dass in vielen Fällen die Wärmeentwickelung der chemischen Processe als einfache Multipla gemeinschaftlicher Constanten auftritt. Für die Bildung der Oxyde des *Schwefels*, der Oxyde des *Stickstoffs* und der *Sulphate* aus ihren Elementen ist er zu folgenden Resultaten gelangt:

(S,Θ_2)	= 4.17768 Cal.	(N_2,Θ)	= −1.18316 Cal.	$(Cu,\Theta,S\Theta_3Aq)$	= 3 18705 Cal.
$(S\Theta_2,\Theta,Aq)$	= 4.17837 „	$(N_2\Theta_4Aq,\Theta)$	= +1.18300 „	$(Pb,\Theta,S\Theta_3Aq)$	= 4.18888 „
$(S\Theta_4H_2,Aq)$	= 1.17848 „	$(N_2\Theta_2,\Theta,Aq)$	= 2.18170 „	$(Fe,\Theta.S\Theta_3Aq)$	= 5.18772 „
$(S\Theta_2,\Theta,H_2\Theta)$	= 3.17834 „	$(N_2\Theta_2,\Theta_2Aq)$	= 3.18214 „	$(Cd,\Theta,S\Theta_3Aq)$	= 3.18094 „
$(S,\Theta_3,H_2\Theta)$	= 7.17796 „	$(N_2\Theta_2,\Theta_3,Aq)$	= 4.18235 „	$(Zn,\Theta,S\Theta_3Aq)$	= 6.18077 „
(S,Θ_3Aq)	= 8.17803 „			$(Mg,\Theta,S\Theta_3Aq)$	= 10.18092 „

Für die Umwandlung von Stickoxyd in Untersalpetersäure, die Reaction der letzteren mit Wasser und die Oxydirung dieser Lösung durch Chlor hat Vf. folgende Zahlen erhalten:

$(N_2\Theta_2,\Theta_2) = 39136$ Cal.; $(N_2\Theta_4; Aq) = 15505$ Cal.; $(N_2\Theta_4Aq,Cl_2) = 28554$ Cal.

In diesen Zahlen ist die Constante nicht enthalten, addirt man aber die beiden ersten Zahlen, so erhält man für $(N_2\Theta_2,\Theta_2,Aq) = 54641$ Cal $= 3.18214$ Cal. Für die Bildung der Oxyde des *Mangans* hat sich ergeben, dass auch hier eine gleich grosse Constante auftritt, aber dass sich die Wärmeentwicklung im umgekehrten Sinne wie bei den Stickstoffoxyden ändert. Denn während sie bei diesen mit jedem Atome Sauerstoff um die Grösse der Constante wächst, ist beim Mangan die Wärmemenge für jedes hinzukommende Atom Sauerstoff um die Constante kleiner. Bezeichnet man nach dem Vf. mit $\overline{\overline{Mn}}$ das Hydrat des Manganoxyduls (indem jeder Horizontalstrich ein Partikel Hydroxyl bezeichnet), so ist $\overline{\overline{Mn}}$ gleich $Mn\Theta_2H_2$ oder $Mn\Theta.H_2\Theta$. Bezeichnet man nun mit α die calorische Constante, dann wird das Verhältniss sich beim Mangan so gestalten:

$$(2\overline{\overline{Mn}},\Theta_2) = 2\alpha;\ (2\overline{\overline{Mn}},\Theta_4,Aq) = 0;\ (2\overline{\overline{Mn}},\Theta_5Aq) = -\alpha,$$

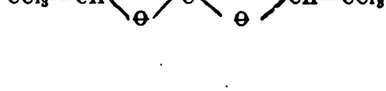
so dass demnach die Oxydation des Manganoxydulhydrats zu Manganhyperoxydhydrat von einer Wärmeentwicklung begleitet ist, wogegen die Bildung der Mangansäure ohne Wärmeentwicklung geschieht und die Bildung der Uebermangansäure von einer Wärmeabsorption begleitet ist. Die bei allen diesen Processen auftretende Constante hat hiernach etwa den Werth von 1800 Cal. Vf. hebt übrigens hervor, dass er derartige Ansichten schon 1854 (Pogg. Ann. **92**. 44) ausgesprochen hat. (Ber. Chem. Ges. **5**. 170.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

V. Meyer und **O. Stüber**, *Salpetrigsaures Silber und Jodamyl* zersetzen sich nach der Gleichung $C_5H_{11}J + AgN\Theta_2 = AgJ + C_5H_{11}N\Theta_2$. Die hierbei entstehende neue Verbindung unterscheidet sich von dem bekannten Salpetrigsäure-Amyläther (Siedep. 95°) dadurch, dass sie bei 150—160° siedet. Eisen u. Essigsäure wirken darauf gut ein und die mit Kali übersättigte Flüssigkeit entwickelt den Geruch nach flüchtigen Ammoniakbasen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 203.)

C. Bischoff, Zur Geschichte des *Chlorals*. Leitet man Cyansäuredampf in Chloral, das durch möglichst grosse Vorsicht vor Berührung mit feuchter Luft geschützt ist, so lässt sich dieses unter nicht beträchtlicher Wärmeentwicklung mit Cyansäure sättigen. Zuweilen gesteht im Augenblicke der Sättigung das Gemisch von Chloral und Cyansäure zu einer weissen festen Masse ohne merkliche Gasentwicklung. Ein solches Reactionsproduct erhielt Vf. bei zwei Versuchen. Oder es wird bei einem gewissen Grade der Sättigung geringe Gasentwicklung bemerkbar, die sich plötzlich heftig steigert, und während das Product vor der Gasentwicklung dickflüssig geworden war, erstarrte es nach derselben zu einer dem glasigen Borax ähnlichen Masse. Bei einem vierten Versuche endlich hatte während des Einleitens gar keine Einwirkung stattgefunden. Doch nachdem die Masse einige Tage gestanden hatte, war sie zu einem glasartigen opalweissen Körper erstarrt, indem in der erstarrten Masse nur in einem Theile, der durch Gasblasen aufgebläht war, Gasentwicklung stattgefunden hatte. Die Producte dieser Versuche führten jedoch alle zu gleichem Resultate. Wurde die erhärtete Masse mit mässig starker Salzsäure gekocht, so ging zum Theil Chloraldampf fort, zum Theil entstand unter Entwicklung eines Gases, das als Kohlensäure constatirt wurde; aus dem glasigen wie aus dem erst erhaltenen Producte ein körniges weisses Pulver, das in Salzsäure und Wasser vollkommen unlöslich war. Es wurde durch Waschen mit Wasser von jeder Spur anhängender Salzsäure befreit und liess sich mässig in kaltem, gut in warmem Alkohol lösen, noch leichter in Aether, aus dem es bei langsamem Verdunsten in mikroskopischen, zu Kugeln vereinigten Prismen anschiesst. Aus heisser alkoholischer Lösung wird es durch Wasser als weisser amorpher Niederschlag in Flocken ausgefällt. Da es bei allen diesen Operationen beständig blieb, erwies es sich als eine Verbindung und die analytischen Bestimmungen führten zu der Formel $C_5H_3Cl_6N\Theta_3$. Der Körper schmilzt bei 167—170°, vor dem Schmelzen schwindet er zum Theil in Folge von Zersetzung, so dass es bei zu kleinen Mengen des Körpers kaum gelingt, den Schmelzpunkt zu bestimmen. Mit Kalilauge gekocht ergaben sich als Zersetzungsproducte Chloroform, Ameisensäure, Ammoniak und Kohlensäure, die durch Chloral und Cyansäurespaltung entstehen. In der That entspricht die Formel einer directen Addition von 2 Mol. Chloral und 1 Mol. Cyansäure: $2\,C_2HCl_3\Theta + CNH\Theta = C_5H_3Cl_6N\Theta_3$. Die Constitution des Körpers dürfte demnach folgendermaassen aufzufassen sein:



Zwei Chlormoleküle sind durch Dazwischenlagerung der Cyansäure verbunden. Bei allmäligem Erhitzen des Körpers im Paraffinbade bis auf 200° spaltet er sich vollkommen; es destillirt Chlor ab, zum Theil scheint er sich in kälteren Theilen des Apparates aus Chloral u. Cyansäuredampf in kleinen Krystallen zu regeneriren. Ein Anflug von Cyamelid wurde beobachtet und nur eine sehr unbedeutende Menge von kohliger Substanz war geblieben. Auf Platinblech schnell erhitzt schmilzt er zuerst unter Chloral- und Cyansäuredampfentwicklung, und nach Ausstossen weissen Rauches bleibt eine schwammige Kohle. In alkoholischem Ammoniak löst sich der Körper mit Leichtigkeit auf; nach Entfernung des überschüssigen Ammoniaks u. Versetzen mit Silbernitrat entsteht ein weisser pulveriger Niederschlag, der sich in Salpetersäure unter Gasentwicklung löst. Der Silberniederschlag wurde durch die Eigenschaft des Erglühens beim Schmelzen und durch die Silberbestimmung mit dem cyansauren Silber identificirt. Die vom Silbercyanat abfiltrirte Lösung schied nach einiger Zeit einen Silberspiegel ab, als Beweis, dass sie Chloralammoniak enthielt. Die alkoholische Auflösung ohne Zusatz von Ammoniak gab mit Silbernitrat keinen Niederschlag. Durch Ammoniak, das ihn selbst in wässriger Lösung, wenn auch schwer, zu lösen vermag, wird er also in seine Componenten zerlegt. Die salzsaure Lösung der bei Ausscheidung des Körpers in Lösung gehenden Producte, wurde auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand bestand aus Salmiak, von dem sich durch heissen Aetheralkohol ein in sehr geringen Mengen auftretender Syrup trennen liess, der sich beim Erkalten in zwei verschieden krystallisirende Körper theilte. Der eine krystallisirte in schönen rhombischen, leicht in Wasser löslichen Tafeln, der andere in zu gelben Kugeln zusammengehäuften Prismen; er war in Wasser fast unlöslish, in ammoniakalischer Lösung gab er mit Silbernitrat einen Niederschlag. Beide Körper traten leider in so geringer Menge auf, dass eine Analyse unmöglich war. Sollte die letzterwähnte Verbindung wirklich die anfänglich gesuchte sein, so darf man die bei der Sättigung des Chlorals mit Cyansäure beobachtete Gasentwicklung kaum allein der Bildung dieses Körpers zuschreiben. Sie rührt jedenfalls von einer Zersetzung der Cyansäure her, da sich auch in der alkoholischen Lösung des Rohproductes, das sich durch vollkommene Löslichkeit als frei von Cyamelid erwies, Ammoniak zeigen liess. (Ber. Chem. Ges. 5. 86.)

E. Hagemann, Ueber einige Abkömmlinge des *Chlorals*. Chloralhydrat giebt, mit wasserfreier Blausäure in Röhren 3—4 Stunden lang auf 120—130° erhitzt, *Cyanchloralhydrat*, welches im reinen Zustande in sehr dünnen rhombischen Tafeln krystallisirt, fast völlig geruchlos, farblos und in Aether, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Wasser leicht löslich ist:

$$\overset{Cl_3}{C}\text{——}\overset{H}{\underset{NC}{COH}}$$

giebt durch Erwärmen mit Kalihydrat, sowie mit kohlens., phosphors. und bors. Natrium Chloroform, Ameisensäure und Blausäure; hält sich in wässriger Lösung von Cyanchloralhydrat bei Zimmertemperatur wochenlang unzersetzt, wird in der Kälte durch salpetersaures Silber nicht gefällt und giebt erst beim Erwärmen damit einen Niederschlag von Cyansilber. Conc. Schwefelsäure schlägt aus nicht zu verdünnten wässrigen Lösungen das Cyanchloralhydrat unverändert in Oeltropfen nieder, die langsam in der Flüssigkeit erstarren; ebenso wird es aus conc. wässrigen Lösungen durch rauchende Salzsäure Anfangs unverändert in Oeltropfen gefällt. Schmelzp. 58—59°; Erstarrungsp. 57,5—58°. Lässt sich fast unzersetzt sublimiren. Giebt mit Schwefelwasserstoff Schwefelverbindungen, von denen eine isolirt wurde; dieselbe ist in Wasser unlöslich, beim Erwärmen damit zersetzt sie sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung, in Alkohol und Aether ist sie löslich und daraus in dünnen weissen Krystallblättchen von einem widerlichen merkaptanähnlichen Geruche zu erhalten. Die alkoholische Lösung zersetzt sich mit essigsaurem Blei direct in Schwefelblei und Chloralhydrat. Die Analyse ergab 9,94 p. c. Schwefel (ber. 9,73 p. c.). — Die Beständigkeit des Cyanchloralhydrats, rein sowohl als auch in wässrigen Lösungen, seine glatte Spaltung durch alkalische Flüssigkeiten in Chloroform, Ameisensäure und Blausäure liessen dasselbe als wahrscheinlich sehr gutes Ersatzmittel der bis jetzt in der Medicin verwandten, sehr schlecht haltbaren Blausäure-Präparate erscheinen. E. Külz ist schon seit Anfang d. J. mit dem Studium der physiologischen Wirkungen des Cyanchloralhydrats beschäftigt und wird in der Kürze seine Resultate veröffentlichen. (Ber. Chem. Ges. 5. 151.)

A. Pinner, Zur Constitution des *Crotonchlorals*. Das Crotonchloral giebt, wie Vf. früher gezeigt hat, bei seiner Zersetzung Ameisensäure und Dichlorallylen, nach:

$$C_4H_5Cl_3O + H_2O = C_3H_2Cl_2 + HCl + CH_2O_2.$$

Dieses nimmt, mit Brom bei höherer Temperatur behandelt, noch 2 Atome Br auf und verwandelt sich in Dichlordibrompropylen, $C_3H_2Cl_2Br_2$, welches mit alkoholischer Kalilauge, C_3HCl_2Br, d. i. *Dichlormonobromallylen*, giebt. Letzteres nimmt noch 2 Atome Brom auf und verwandelt sich in einen schön krystallisirenden Körper, *Dichlortribrompropylen*, $C_3HCl_2Br_3$, welches, abermals mit Brom behandelt, auch noch das letzte Wasserstoffatom abgiebt und sich in *Dichlortetrabrompropylen*, $C_3Cl_2Br_4$, verwandelt. — Vor kurzer Zeit erhielt Vf. beim Zersetzen nicht ganz reinen Crotonchlorals mittels Natronlauge neben Di-

chlorallylen auch noch das früher vergebens gesuchte *Trichlorpropylen*, $C_3H_3Cl_3$, im unreinen Zustande, dessen Dampfdichte 67 (ber. 72,75) gefunden wurde; es ist eine angenehm riechende, bei 138—140° siedende Flüssigkeit und wird von Natronlauge in der Kälte wenig verändert, von alkoholischer Kalilauge aber nach kurzer Zeit in Chlorkalium und Dichlorallylen verwandelt. Setzt man Brom hinzu, so scheint Anfangs keine Einwirkung stattzufinden, allmälig wird jedoch die Flüssigkeit farblos und zwar bei wiederholtem Zusatze so lange, bis auf 1 Mol. des Trichlorpropylens 1 Mol. Brom hinzugefügt worden ist. Das Trichlorpropylen addirt also Brom und verwandelt sich in ein substituirtes Propan. Hierauf Betrachtungen über die Constitution des Dichlorallylens, des Trichlorpropylens u. des Crotonchlorals. (Ber. Chem. Ges. **5**. 205)

A. Pinner, Ueber einige Derivate des *Acetals*. Wenn man Acetal (Siedep. 103—105°) mit Chlor behandelt, bis das Gewicht der Substanz zeigt, dass auf 1 Mol. des Acetals 1 Mol. Chlor eingetreten ist, so ergiebt sich, dass die eine Hälfte des Acetals unverändert geblieben ist, während sich die andere in *Dichloracetal* verwandelt hat; nur ausserordentlich geringe Mengen von Monochloracetal sind entstanden. Durch Behandlung mit Brom dagegen erhält man *Monobromacetal*, $CH_2Br—CH(OC_2H_5)_2$, als farblose, nicht unangenehm riechende, unter theilweiser Zersetzung siedende, in Wasser untersinkende und darin unlösliche Flüssigkeit. Dasselbe tauscht sein Brom ziemlich schwer aus. Mit alkoholischer Kalilauge liefert es das Acetal des Glykolaldehyds oder Oxacetal, $C_8H_{14}O_3$, mit Natriumalkoholat digerirt das Oxäthylacetal oder den Aether des Glykolacetals, durch alkoholisches Ammoniak dagegen wird es zersetzt, um die entsprechende Amidoverbindung zu liefern, weil dieselbe bei der hohen Temperatur, in welcher der Versuch gemacht werden muss, zerstört wird. — *Glykolacetal*, $CH_2(OH)—CH(OC_2H_5)_2$; farblose, angenehm riechende, bei 167° ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit, die in ihrem Geruche an Acetal erinnert. Dampfdichte 66,61 (ber. 67 für H=1); wird durch conc. Schwefelsäure und gasförmige Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zersetzt, Eisessig wirkt in der Kälte nicht ein, bei 100° zeigt sich die beginnende Einwirkung durch Bräunung und bei 120° ist die Zersetzung vollendet. Hierbei scheint Glykolaldehyd zu entstehen. — *Glykolacetaläther*, $CH_2(OC_2H_5)—CH(OC_2H_5)_2$; farblose, angenehm riechende, bei 164° ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und darauf schwimmend; wird durch starke Säuren vollkommen zerstört. — Aus Dichloracetal erhält man durch Einwirkung von Natriumalkoholat das *Glykolacetal*, $CH(OC_2H_5)_2—CH(OC_2H_5)_2$, als farblose, bei 180° ohne Zersetzung siedende, angenehm riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und darauf schwimmend; im Geruche kaum an Acetal erinnernd; wird durch starke Säuren vollkommen zerstört. Seine Bemühungen, im Verlaufe dieser Versuche den Aldehyd der Glykolsäure (den einzigen bis jetzt noch unbekannten Aldehyd der C_2-Reihe) zu erhalten, wird Vf. fortsetzen, da es Abeljanz (der durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Oxychloräther das Gleiche zu erreichen suchte, C.-Bl. 1872. 113) nicht gelungen ist, jene Verbindung darzustellen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 147.)

A. Letts, Ueber eine Verbindung von *Natrium mit Glycerin*. Durch Einwirkung von Natriumamalgam oder trocknem Natriumalkoholat auf Glycerin entsteht eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_3H_5\}NaO(HO_2) + C_2H_5,HO$. Das Alkoholmolekül entweicht bei 100°. Das *Mononatriumglycerat* bildet ein weisses Pulver, welches mit grosser Begierde die Feuchtigkeit anzieht und wird durch Wasser in Glycerin und Natriumhydrat zersetzt; zersetzt sich bei einer Temperatur von über 247°, wobei der Geruch von Akroleïn auftritt. Leitet man Chlorcyan über das in Alkohol suspendirte Natriumglycerat, so bildet sich Chlornatrium und durch Verdampfen der alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade erhält man eine braune syrupdicke Flüssigkeit von süssem Geschmacke, welche unlöslich in Aether ist, beim Erwärmen sich unter Alkoholentwicklung zersetzt und mit Säuren aufbraust. Vf. wird weitere Versuche über die Einwirkung verschiedener Reagentien auf das Glycerat anstellen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 159.)

L. Henry, Untersuchungen über die *Glycerinderivate*. Vf. beschäftigt sich seit längerer Zeit mit Untersuchungen über die Derivate $(C_3H_4)X_2$, welche die dreisäurigen Glycerinäther, $(C_3H_5)X_3$, bei Einwirkung von kaustischen Alkalien durch Wegnahme der Elemente eines Moleküls der Säure HX geben. Diese Verbindungen sind dieselben, welche Berthelot mit dem Namen Epidichlorhydrin, $(C_3H_4)Cl_2$, u. Epidibromhydrin, $(C_3H_4)Br_2$ etc. bezeichnet und welche die zweifachsalzsauren und zweifachbromwasserstoffsauren Glycide von Reboul sind. Vorläufig theilt Vf. aus dieser grösseren Arbeit einige Resultate mit. Die zweisäurigen Glycide von Reboul sind nichts anderes als gechlorte oder gebromte Substitutionsproducte der entsprechenden Allyläther.

Epidichlorhydrin $(C_3H_4)Cl_2$	$= (C_3H_4Cl)Cl$
Zweifachchlorwasserstoffs. Glycid	Chlorür des Monochlorallyls.
Epidibromhydrin $(C_3H_4)Br_2$	$= (C_3H_4Br)Br$
Zweifachbromwasserstoffs. Glycid	Bromür des Monobromallyls.
	$(C_3H_4Br)Cl$
	Chlorür des Monobromallyls.
Epichlorobromhydrin $(C_3H_4)ClBr$	$= (C_3H_4Cl)Br$
Chlorbromwasserstoffs. Glycid	Bromür des Monochlorallyls.
etc.	etc.

Sie zeigen in demselben Grade, wie die sog. Allylverbindungen, den Charakter der lückenhaften oder nicht gesättigten Verbindungen und bilden mit verschiedenen Metallverbindungen Wechselzersetzung, aber nur mit Hülfe des einen von den Atomen der Halogene. — Durch Einwirkung von essigsaurem Kalium und Sulphocyankalium erhielt Vf. das *Monochlor-* und *Monobromallylacetat*, $(C_3H_4Cl)C_2H_3O_2$ und $(C_3H_4Br)C_2H_3O_2$, und *Monochlor-* und *Monobromallylsulphocyanat*, $(C_3H_4Cl)CSN$ und $(C_3H_4Br)CSN$. Die vorletzte Verbindung ist analog dem Senföle: farblose Flüssigkeit von sehr stechendem Geruche; spec. Gew. 1,27, Siedep. 185°, giebt mit Ammoniak *einfach gechlortes Thiosinnamin*, $(C_3H_4Cl—HN)H_2N\}CS$, das vollständig fest ist, krystallisirt u. bei +90 bis 91° schmilzt. Das Monobromallylsulphocyanat siedet bei 200° und das Monobromthiosinnamin schmilzt bei 110—111°. — *Monobromäthylallyläther*, $(C_3H_4Br)C_2H_5O$, wurde durch Einwirkung von kaustischen Alkalien auf das *Aethyloxydibromhydrin*, $(C_3H_5)Br_2—(C_2H_5O)$, erhalten, welches eine Verbindung von *Aethyl-Allyloxyd*, $(C_2H_5)—(C_3H_5)O$, mit Brom ist. Dieser Aether ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, in Wasser unlöslich, spec. Gew. 1,26 bei 12°; Siedep. 130 bis 135°; giebt, mit kaustischem Kali erhitzt, *Propargyläther*, $(C_3H_3)C_2H_5O$, welches wohl die vortheilhafteste Darstellung dieses Körpers ist. Vf. stellt folgende Structurformeln auf:

CH_2Cl	CH_2Br	$CH_2—C_2H_5O$	CH_2Cl	C_2H_2Br
|	|	|	|	|
CCl	CBr	CBr	CCl_2	CBr_2
|	|	|	|	|
CH_2	CH_2	CH_2	CH_2Cl	$CH_2Br.$
Zweifachchlorwasserstoffs. Glycid.	Zweifachbromwasserstoffs. Glycid.	Monobromäthylallyläther.	Vierfachchlorwasserstoffs. Glycid.	Vierfachbromwasserstoffs. Glycid.

Das zweifachbromwasserstoffs. Glycid, das Product der Einwirkung kaustischer Alkalien auf Tribromhydrin ist, wie es scheint, derselbe Körper, den Tollens durch Einwirkung von Natrium auf dasselbe Tribromhydrin erhalten hat. Die Richtigkeit des Siedepunktes 151—152°, den Reboul angiebt, hat Vf. nicht finden können, er hat stets gefunden (u. dies bezieht sich auch auf den Körper von Tollens), dass der Körper ungefähr 10° niedriger siedet. (Ber. Chem. Ges. 5. 186.)

Cyangruppe.

C. Bischoff, Ueber die Einwirkung des *Chlors und Broms auf Blausäure* in alkoholischer Lösung; Forts. einer früheren Untersuchung (C.-Bl. 1870. 596.) Stenhouse erhielt vor 30 Jahren durch Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung von Cyanquecksilber einen Körper, dem er die Formel $C_8H_{14}Cl_2N_2O_4$ gab. Bei der Wiederholung der Darstellung des Stenhouse'schen Körpers führte gleich beim ersten Versuche der Zufall zu einer neuen Verbindung, welche in weissen, prachtvollen, seideglänzenden Nadeln krystallisirend erhalten wurde und die Zusammensetzung $C_8H_{15}ClN_2O_4$ hatte (a. a. O.). Neuerlich hat Vf. auch die analogen Bromverbindungen erhalten. Der Monobromkörper wurde aber in so geringer Menge erhalten, dass er nicht genau untersucht werden konnte. Er schmilzt bei 240° und bildet schöne Krystallnadeln; der Dibromkörper schmilzt bei 115—116° u. wurde in der Regel als eine weisse flockige Ausscheidung von nicht besonderer Krystallfähigkeit erhalten. Aus Aether krystallisirt auch er in langen Nadeln. Spaltungsversuche veranlassen den Vf. zur Annahme folgender Constitutionen:

```
             /HN—CO—C2H5O
CH2Cl—CH
             \HN—CO—C2H5O
             /HN—CO—C2H5O
CHCl2—CH
             \HN—CO—C2H5O
```

Die Formeln für die Bromverbindung sind analog. — Die Anwendung von Jod ergab ein negatives Resultat. Jod, Alkohol und Blausäure, im Glasrohre eingeschlossen, setzte allerdings Jodammonium ab; die Jodwasserstoffsäure hemmt jedoch die erwünschte Reaction. Ebenso wenig gelang es, in die Bromverbindung durch Digeriren mit alkoholischem Jodkalium, wie Perkin u. Duppa die Jodessigsäure aus der Bromessigsäure erhielten, Jod einzuführen. Auch der Versuch, das Cl oder Br durch nascirenden Wasserstoff zu ersetzen, schlug fehl. Die Körper

wurden weder durch Zink und Salzsäure, noch durch Natriumamalgam angegriffen. (Ber. Chem. Ges. **5** 80.)

Edm. Letts, Ueber *Isocyanat* u. *Isocyanurat des Benzyls*. Uebergiesst man trocknes Silbercyanat mit Benzylchlorid, so erhält man *Benzylisocyanat:*

$C_8H_7NO = \left.\begin{matrix} CO \\ C_7H_7 \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} CO \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}\right\} N$, welches durch Behandlung mit alkohol. Ammoniak *Monobenzylharnstoff*, $C_8H_{10}N_2O = \left.\begin{matrix} CO \\ C_7H_7 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$, giebt. Derselbe krystallisirt in schönen weissen Nadeln, ist fast unlösl. in kaltem, etwas löslicher in heissem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. — *Dibenzylharnstoff*, $CO(C_7H_7)_2H_2\}N_2$, entsteht, wenn man das Benzylisocyanat mit Wasser in einer Röhre einschliesst u. ein Paar Stunden lang im Wasserbade erhitzt; beim Aufschmelzen der Röhre entweicht Kohlensäure und die auf dem Wasser schwimmende ölige Flüssigkeit erstarrt nach kurzer Zeit zu Krystallen. Diese Krystalle sind *Dibenzylharnstoff*. Derselbe ist in Wasser unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, aus dem er in schönen weissen Nadeln krystallisirt; er schmilzt bei 167°. — *Phenylbenzylharnstoff*, $CO(C_6H_5)(C_7H_7)H_2\}N_2$, entsteht durch Behandlung von Benzylisocyanat mit Anilin in Form weisser Nadeln, unlöslich in Wasser und Salzsäure, leicht löslich in Alkohol, bei 168° schmelzend. — *Benzylisocyanurat*, $(CO_3)(C_7H_7)_3\}N_3$. Diese Verbindung ist das Hauptproduct der Einwirkung des Benzylchlorids auf das Silbercyanat. Die Verbindung bildet schöne seidenglänzende Nadeln, unlöslich im Wasser, schwer löslich in Aether, leichter löslich in Alkohol; Schmelzp. 157°, Siedep. 320°; liefert, mit Alkali geschmolzen, Kohlens. u. Benzylamin. Der Körper, welchen Cannizzaro bei der Einwirkung des Cyanchlorids auf den Benzylalkohol erhalten hat und den man seiner Entstehung nach als das Benzylcyanurat ansprechen muss, stimmt in seinen Eigenschaften, soweit dieselben bekannt geworden sind, mit dem vom Vf. beobachteten Isocyanurat überein. Die Schmelzpunkte zumal fallen beinahe zusammen, insofern Cannizzaro den Schmelzp. seiner Verbindung zu 153° gefunden hat. (Ber. Chem. Ges. **5**. 90.)

Eug. Sell und **R. Biedermann**, Zur Kenntniss der *Knallsäurederivate*. Durch Einwirkung von Jod auf Knallquecksilber erhielt man eine Substanz in schön ausgebildeten monoklinen Prismen von der Zusammensetzung $C(CN)(NO_2)J_2$, entsprechend dem von Kekulé durch Einwirkung von Brom auf Knallquecksilber erhaltenen Dibromnitroacetonitril. Die Krystalle schmelzen unter geringer Zersetzung, die sich bei 70° durch Gelbfärbung anzeigt, bei 86° zu einer rothen Flüssigkeit; bei 170° tritt unter Entwicklung von Joddämpfen vollständige Zersetzung ein. Mit Alkalien, besonders heissen concentrirten, behandelt, entbindet der Körper Ammoniak, gegen Salpetersäure verhält er sich ziemlich stabil, conc. Schwefelsäure scheidet beim Erwärmen Jod ab. Reducirt man den Körper vorsichtig mit Zinn und Salzsäure, so bemerkt man bei einem Stadium reichliches Auftreten von Blausäure. Das Endproduct der Reaction ist Methylamin. Durch Schwefelwasserstoff zersetzt sich der Körper unter Schwefelabscheidung. (Ber. Chem. Ges. **5**. 89.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

A. Oppenheim, Verwandlung des *Terpentinöls in Cymol*. Als Ausgangspunkt wählte Vf. das Terpin, welches er schon früher als eine Art Glykol, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, charakterisirt hat. Dasselbe giebt unter Wasserabspaltung ein Additionsproduct des Terpentinöles mit 2 Atomen Brom, $C_{10}H_{16}Br_2$, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Anilin einwirkt. Bei der Siedetemperatur des letzteren vollendet sich die Reaction. Ein Theil der Masse verharzt sich und Zusatz von Wasser bewirkt eine zuweilen grün gefärbte Lösung, in der das Harz ungelöst bleibt. Destillation im Dampfstrome lieferte ein Oel, das auf Wasser schwimmt und nach dem Trocknen fast vollständig zwischen 175,5 und 178,5° überging. Nur geringe Mengen gingen zwischen 165 u. 175° u. zwischen 178 u. 182° über. Die letzten Tropfen des Destillates erstarrten theilweise im Rohre und enthielten unzersetztes Terpin. Das Hauptproduct erinnerte in seinem Geruche gleichzeitig an Kümmelöl und an Thymol. Bei der Analyse erhielt man Zahlen, welche der Zusammensetzung des Cymols, $C_{10}H_{14}$, nahezu entsprachen. Es gab mit rauchender Schwefelsäure Cymolsulphosäure, deren Barytsalz, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$, analysirt wurde. Hiermit ist bewiesen, dass das *Terpentinöl Cymolwasserstoff* ist. Vf. schliesst hieran theoretische Betrachtungen über die Constitution des Terpentinöles und andere Verbindungen dieser Gruppe. — In einer Nachschrift bemerkt Vf., dass ihm erst nach Vollendung der vorliegenden Versuche die Mittheilung von Barbier über denselben Gegenstand (C.-Bl. 1872. 135) bekannt geworden sei. Es ist ihm nachträglich gelungen, sowohl Terpentinöl als auch Citronenöl unter passender Abkühlung direct mit zweiatomigem Brom zu verbinden. 87 Grm. Terpentinöl und 105 Grm. Brom lieferten 190 Grm. Dibromid. Es waren also nur 2 Grm. Brom als solches oder als Bromwasserstoff entwichen. Durch Anilin wurde aus dem so gewonnenen Dibromid des Terpentinöles Cymol und aus diesem cymolsulphosaures Barium dargestellt. Hiermit ist also ein

einfacher Weg gefunden, das Terpentinöl direct in Cymol zu verwandeln, ohne durch die zeitraubende Ueberführung in Terpin hindurch zu gehen. Lässt man auf die Dibromide des Terpentinöles und des Citronenöles ferner unter guter Abkühlung noch 2 Mol. Brom einwirken, so verlieren die Flüssigkeiten zunächst nur Spuren von Bromwasserstoff, bleiben röthlich gefärbt und riechen nach Brom, so dass es fraglich ist, ob fernere Addition stattgefunden hat. Bei geringer Temperatursteigung entwickeln sie dann Bromwasserstoff. Mit der näheren Untersuchung der Bromide und des Cymols ist Vf. weiter beschäftigt. (Ber. Chem. 5. 94.)

E. Lucius, Ueber die Erstarrungstemperatur des *Anilins*. Dieselbe liegt nicht, wie in Lehrbüchern angegeben, unter —20°, sondern bei —8°. (Ber. Chem. Ges. 5. 154.)

C. Liebermann, Ueber eine neue *Zersetzungsweise des Rosanilins*. Wasser wirkt auf Rosanilin oder ein Salz desselben bei 220° fast gar nicht ein, wohl aber, wenn man es mehrere Stunden lang auf 235° erhitzt. Unter den Zersetzungsproducten hat Vf. Phenol, Ammoniak und zwei krystallinische stickstoffhaltige Verbindungen nachgewiesen, deren Stickstoffgehalt den Formeln $\Theta_{20}H_{18}N_2\Theta.\Theta H_2$ und $\Theta_{20}H_{17}N\Theta^2.\Theta H_2$ entspricht (Rosanilin gleich $\Theta_{20}H_{19}N_3.\Theta H_2$). Die erstere zeigt basische, die letztere schwach saure Eigenschaften; jene giebt mit Platinchlorid eine ölartige Verbindung und schmilzt im Röhrchen bei 176°. Steigert man die Temperatur bei der Einwirkung des Wassers auf das Rosanilinsalz bis auf 270 und 280°, so erhält man eine stickstofffreie Verbindung, welche Vf. bis jetzt noch nicht hat rein darstellen können, indem sie noch immer 1 p. c. Stickstoff enthielt. Er zweifelt aber kaum, dass sie nach der Formel $\Theta_{20}H_{16}N_3.\Theta H_2$ (Rosolsäure?) zusammengesetzt ist. Die Einwirkung von Wasser auf Anilin besteht also in der successiven Entfernung der im Rosanilin enthaltenen Amidgruppe als Ammoniak und Einführung von Sauerstoff an deren Stelle. Die Reactionen verlaufen ganz anders, wenn man dem Wasser wenig Salzsäure zusetzt. Dann zerfällt nämlich das Salz bei 240° unter bedeutender Harzbildung fast ganz in Anilin und Toluidin, die Componenten des Rosanilins, gerade wie bei dem von Berthelot und Rosenstiehl mit conc. Jodwasserstoffsäure angestellten Versuche (Bull. Soc. Ind. 1868. 937). Es folgen nun Reflexionen über die Constitution des Rosanilins, des Leukanilins und der Rosolsäure. (Ber. Chem. Ges 5. 144.)

Anna Wolkoff, Ueber die Einwirkung von *Phosphorpentachlorid* auf einige *Aciamide*. Aciamide nennt Verfasserin die von ihr erhaltenen säureartigen Amide (C.-Bl. 1870. 454. 1872. 45). *Benzoylsulphobenzolaciamidchlorür*, $N(\Theta_6H_5S\Theta_2)(\Theta_7H_5)Cl$, entsteht, wenn reines Benzoylsulphobenzolaciamid (Schmelzp. 143°) mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade erwärmt wird. Schmelzpunkt der reinen Substanz bei 72—75°. Durch Kochen mit Wasser oder schwachem Weingeist wird unter Salzsäureentwicklung Benzoylsulphobenzolaciamid regenerirt; eine Lösung von kohlens. Ammon führt das Chlorür in das von Gerhardt beschriebene Amid über. — *Benzoylsulphotoluolaciamidchlorür*, $N(\Theta_7H_7S\Theta_2)(\Theta_7H_5)Cl$, entsteht aus äquivalenten Mengen Benzol-α-Sulphotoluolaciamid (Schmelzp. 147°) und Phosphorpentachlorid. Das gereinigte Product krystallisirt aus Aether in sechsseitigen Prismen, welche an den Enden in vierseitige Pyramiden auslaufen, Schmelzpunkt 100°. Durch Kochen mit Wasser oder schwachem Weingeist wird das Aciamid regenerirt; giebt mit kohlensaurem Ammon das entsprechende Amid $[N(\Theta_7H_7S\Theta_2)(\Theta_7H_5)]NH_2$, welches aus Alkohol in länglichen, bei 114° schmelzenden Blättchen krystallisirt, löst sich beim Kochen mit wässrigem Alkali unter Ammoniakentwicklung; unlöslich in Wasser, wässrigem Ammoniak und kohlens. Alkalien; in Alkohol viel weniger löslich als das entsprechende Aciamid. — *Benzoyl-α-Nitrosulphotoluolaciamidchlorür*, $N[\Theta_7H_6(N\Theta_2)S\Theta_2](\Theta_7H_5)Cl$, entsteht aus dem entsprechenden Aciamid und Phosphorpentachlorid. Die Krystalle ähneln denen des Benzoyl-α-Sulphotoluolaciamids. nur sind sie gelb gefärbt. Wird von Wasser und Weingeist wie das vorige zersetzt. Schmelzpunkt 125°. Giebt mit kohlens. Ammon das Amid, $[N(\Theta_7H_6(N\Theta_2)S\Theta_2)(\Theta_7H_5)]NH_2$, welches aus Weingeist in zuweilen büschelförmig vereinigten, bei 122—123° schmelzenden gelben Blättchen krystallisirt. Giebt mit Aetzkalilösung gekocht Ammoniak, wird nicht von Ammoniakflüssigkeit oder kohlens. Alkalien gelöst; in Wasser so gut wie unlöslich, in kochendem Weingeist bedeutend weniger löslich, als das entsprechende Aciamid. — *Benzoylsulphocymolaciamidchlorür*, $N(\Theta_{10}H_{13}S\Theta_2)(\Theta_7H_5)Cl$, entsteht durch Erwärmen des Aciamids (Schmelzpunkt 153°) mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid. Dickflüssiges, gelbes Oel, an der Luft Feuchtigkeit anziehend und dabei zu dem entsprechenden Aciamid werdend. Kohlens. Ammon führt es in krystallinisches, bei 188° schmelzendes Amid über, welches aus Weingeist in dünnen Blättchen krystallisirt. Zu Aetzkalilösung, kohlens Alkalien, Ammoniak, Wasser und Weingeist verhält es sich analog den vorhergehenden Amiden. — *Benzoyl-α-Sulphonaphtalinaciamidchlorür*, $N(C_{10}H_7S\Theta_2)(\Theta_5H_5)Cl$, entsteht beim Erwärmen des Aciamids (Schmelzp. 194—195°) mit Phosphorpentachlorid. Krystallisirt in grossen, vierseitigen Tafeln, schmilzt bei 92—94°. Kochendes Wasser und Weingeist führen es in das entsprechende Aciamid unter Salzsäureentwicklung über. Kohlens. Ammon giebt das Amid: $[N(\Theta_{10}H_7S\Theta_2)](\Theta_7H_5)NH_2$, welches in Prismen oder Blättchen krystallisirt und sich zu ätzenden oder kohlensauren Alkalien, zu Ammoniak, Wasser, Weingeist, wie die vorhergehenden Amide verhält. Das allgemeine

Schema für diese Reactionen ist $RHO+PCl_5=RCl+POCl_3+HCl$. Die Chlorüre besitzen alle Eigenschaften der normalen Säurechloranhydride; zersetzen sich mit Wasser nach: $RCl+H_2O=HCl+RHO$. Mit kohlens. Ammon liefern sie Amide nach:

$$RCl+(NH_4)_2CO_3=RNH_2+HN_4Cl+CO_2+H_2O.$$

Zugleich bemerkt Verfasserin, dass es nicht gelingt die beschriebenen Chlorandride synthetisch aus Benzonitril und den Chloranhydriden der Sulphosäuren darzustellen; foglich sind sie nicht mit den bekannten Verbindungen der Nitrile mit Chloranhydriden identisch. Demnach glaubt Verfasserin, annehmen zu dürfen, dass ein Ammoniakwasserstoff in den Sulphosäureamiden, welcher schon an und für sich alkoholischen Charakter besitzt, bei Vertretung eines zweiten Wasserstoffs durch Säureradicale, metallischen Charakter annimmt; dass folglich die erhaltenen Aciamide einbasische Säuren sind. (Ber. Chem. Ges. 5. 139).

Sima M. Losanitsch, Ueber *chlorirtes und jodirtes Phenylsenföl*. Chlorphenylsenföl, $(C_6H_4Cl)CS\}N$, entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung von Chloranilin 4—5 Tage lang mit Schwefelkohlenstoff digerirt, das dadurch entstandene *chlorirte Diphenylsulphocarbanid* I (welches in schönen, langen, weissen, bitter schmeckenden, bei 160° schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in Aether und Alkohol leicht löslichen Nadeln krystallisirt) in heisser alkoholischer Lösung mit alkoholischer Jodlösung versetzt und das Product im Dampfstrome destillirt. Besitzt, obwohl etwas geschwächt, den eigenthümlichen Geruch des Phenylsenföls, krystallisirt in farblosen, bei 40° schmelzenden Nadeln, verhält sich gegen Ammoniak wie alle anderen Senföle, d. h., es liefert einen *Chlorphenylharnstoff* von der Formel II und erstarrt mit Anilin zu einem Brei von Krystallen, welche den *Harnstoff* III repräsentiren. Mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 180° erhitzt, zerfällt es in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Chloranilin. Mit Alkohol liefert es ein halbgeschwefeltes Chlorphenylurethan: $[CS(C_6H_4Cl)HN]C_2H_5\}O$. — Der Rückstand, von dem das Chlorphenylsenföl abdestillirt worden war, enthielt einen Körper mit sauren Eigenschaften, welchen Vf. zwar nicht näher untersuchen konnte, doch für *Triphenylguanidin* IV hält.

I.	II.	III.	IV.
$NH(C_6H_4Cl)$	$NH(C_6H_4Cl)$	$NH(C_6H_4Cl)$	$NH(C_6H_4Cl)$
|	|	|	|
$C=S$	$C=S$	$C=S$	$C=N(C_6H_4Cl)$
|	|	|	|
$NH(C_6H_4Cl)$	NH_2	$NH(C_6H_5)$	$NH(C_6H_4Cl)$

Jodphenylsenföl $(C_6HJ)CS\}N$, entsteht analog dem vorigen. Auch hier wurde ein jodirter Diphenylsulphoharnstoff (analog der Formel I) erhalten, den man dann mit Jodlösung versetzte und das Product mit Wasserdampf destillirte. Ebenso fand sich auch hier in dem Rückstande ein Körper von der Zusammensetzung des jodirten Triphenylguanidins (analog der Formel IV). (Ber. Chem. Ges. 5. 156)

Peter Griess, Ueber Abkömmlinge der *Uramidobenzoësäure*. Vf. hat früher (C.-Bl. 1869. 867) angegeben, dass die durch Einwirkung starker Salpetersäure auf Uramidobenzoësäure erhaltene Säure von der Zusammensetzung $C_8H_6N_4O_7$ sich als Dinitroverbindung der Uramidobenzoësäure, $C_8H_6N_4O_7=C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3$ betrachten lasse. Er hat neuerlich gefunden, dass diese Säure nicht homogen, sondern ein Gemisch von drei verschiedenen, aber isomeren Säuren ist. Erhitzt man dasselbe in Ammoniaksalzlösung längere Zeit zum Kochen, so werden drei neue isomere Säuren gebildet von der Zusammensetzung $C_8H_7N_3O_5$, welche sich als *Mononitrouramidobenzoësäuren*, $C_8H_7(NO_2)N_2O_3$, auffassen lassen. Ihre Trennung beruht auf der verschiedenen Löslichkeit ihrer Bariumsalze. Die α-Säure krystallisirt in hellgelben Nadeln oder in schmalen Blättchen, welche schwer in heissem und sehr schwer in kaltem Wasser löslich sind. Von heissem Alkohol wird sie leicht aufgenommen, von Aether aber nur sehr wenig. Ihre Salze sind meist schwer löslich. Die β-Säure krystallisirt aus heissem Wasser, in welchem sie nur sehr schwer löslich ist, in sehr feinen, hellgelben Nadeln; ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich. Von kochendem Alkohol aber wird sie ziemlich leicht aufgenommen. Die γ-Säure wird in kleinen gelben, in allen neutralen Lösungsmitteln sehr schwer löslichen Blättchen erhalten. Fast alle ihre Salze sind leichter löslich als die entsprechenden Salze der übrigen isomeren Säuren. Alle drei Säuren sind einbasisch. Vor Allem ist die γ-Säure durch folgende Zersetzung ausgezeichnet: $C_8H_7N_3O_5+H_2O=C_7H_6N_2O_4+CO_2+NH_3$. Die hierbei entstehende Verbindung $C_7H_6N_2O_4$ ist identisch mit einer der beiden isomeren Nitroamidobenzoësäuren und zwar mit der in Wasser und Alkohol leicht löslichen, welche, wie Vf. früher (a. a. O.) gezeigt hat, entstehen, wenn man das obengenannte Gemisch der Dinitrouramidobenzoësäuren mit längerer Zeit kocht. Mit *Zinn und Salzsäure* giebt die α-Säure α-Amidouramidobenzoësäure, $C_8H_7(NH_2)N_2O_3$. Diese neue Amidosäure krystallisirt in der Regel in grauweissen Blättchen, ist selbst in kochendem Wasser schwer löslich, noch weniger in kochendem Alkohol und fast unlöslich in Aether. Ihr Silbersalz ist ein weisser unlöslicher Niederschlag. Ihre Salzsäureverbindung krystallisirt in Blättchen und ist sehr schwer löslich, selbst in verdünnter Salzsäure. — Die β-Säure giebt mit Zinn und Salzsäure

β-Amidouramidobenzoësäure, in zarten, weissen, in heissem Wasser ziemlich schwer, in kaltem sehr schwer löslichen Blättchen krystallisirend und beim Kochen mit Salzsäure oder Barytwasser leicht in Ammoniak und eine neue Säure $C_8H_6N_2O_3$ zerfallend, welche weisse Krystalle bildet und in allen Lösungsmitteln so gut wie gar nicht aufgenommen wird. Vf. möchte sie *β-Amidocarboxamidobenzoësäure*, $C_7H_4(NH_2)([CO]N)O_2$ nennen. — Die *γ*-Säure endlich giebt mit Zinn und Salzsäure keine Amidosäure, sondern gleich eine neue Säure von der Formel $C_8H_6N_2O_3$, welche in weissen mikroskopischen Nadeln krystallisirt und sowohl in Wasser als auch in Alkohol und Aether fast unlöslich ist. Vf. nennt sie *γ-Amidocarboxamidobenzoësäure*. Mit *starker Salpetersäure* behandelt erhält man aus dem obigen Gemisch der isomeren Dinitrouramidobenzoësäuren 3 isomere Nitrosäuren: *α-Dinitrouramidobenzoësäure*, in gelblich weissen Nadeln krystallisirend, sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, in verdünnter Ammoniaksalzlösung mit Chlorbarium einen hellgelben Niederschlag gebend, der aus sehr kleinen, aus mikroskopischen Nädelchen oder Blättchen zusammengesetzten Wärzchen besteht; — *β-Dinitrouramidobenzoësäure* von der gleichen Krystallform und Löslichkeit, doch etwas schwerer löslich in Alkohol und Aether; ein gelbgrünes amorphes Bariumsalz bildend; — *γ-Dinitrouramidobenzoësäure* in gelblich weissen Blättchen oder Nadeln krystallisirend, sich gegen Lösungsmittel, wie die *α*-Säure verhaltend, ein etwas leichter lösliches Bariumsalz gebend als die beiden vorhergehenden, welches in langen, feinen, gelben Nadeln krystallisirt. Sämmtliche drei Dinitrouramidobenzoësäuren werden durch längeres Kochen unter Gasentwicklung zersetzt, wobei aus jeder der drei Säuren eine isomere Säure von der Formel $C_7H_6N_2O_4$ entsteht, welche Vf. als isomere Nitroderivate der Amidobenzoësäure gleich $C_7H_4(NH_2)(NO_2)O_2$ betrachtet. Hieraus folgt, dass diese drei isomeren Nitroamidobenzoësäuren auch entstehen müssen, wenn man das ursprüngliche durch Einwirkung von starker Salpetersäure auf Uramidobenzoësäure erhaltene Gemisch der drei isomeren Dinitrouramidobenzoësäuren, durch Kochen mit Wasser zersetzt. Dass dies wirklich der Fall ist, davon hat sich Vf. durch den Versuch überzeugt. (A. a. O. hatte er angegeben, dass hierbei nur 2 isomere Säuren auftreten, was hiernach zu berichtigen ist). — Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure gehen diese drei isomeren Nitroamidobenzoësäuren in die entsprechenden isomeren Amidobenzoësäuren über, von denen Vf. die *β*- und *γ*-Säure bereits früher beschrieben hat. Die *α*-Säure krystallisirt aus kochendem Wasser, in welchem sie sehr schwer löslich ist, in sehr kleinen, aber stets wohlausgebildeten, grau gefärbten, kurzen Prismen, die auch von Alkohol und Aether nur sehr schwer aufgenommen werden. Besonders ausgezeichnet ist dieselbe durch die grosse Schwerlöslichkeit ihres, in weissen Nadeln krystallisirenden, schwefelsauren Salzes von der Formel $C_7H_4(NH_2)_2O_2,SH_2O_4$. Das entsprechende Salz der β-Säure $(C_7H_4[NH_2]_2O_2)_2,SH_2O_4$ ist ebenfalls in heissem Wasser sehr schwer löslich, daraus wieder in zarten, fast eirunden, weissen Blättchen sich abscheidend. Das schwefels. Salz der *γ*-Säure ist $(C_7H_4[NH_2]_2O_2,SH_2O_4 + 1^1/_2H_2O$. — Gegen *salpetrige Säure* verhält sich die *α*-Diamidobenzoësäure anders als die β- und *γ*-Säure. Versetzt man die *α*-Säure mit einer zu ihrer Lösung unzureichenden Menge warmer, ziemlich verdünnter Salzsäure, filtrirt nach dem Erkalten von der ungelöst gebliebenen Diamidosäure ab und versetzt das Filtrat mit einer Lösung von salpetrigsaurem Natron, so erhält man eine Verbindung mit basischen Eigenschaften von der Formel $C_{14}H_{12}N_6O_4$; bei Gegenwart von freier Salzsäure entsteht diese basische Verbindung nicht. Die β- und *γ*-Säure geben bei gleicher Behandlung Azosäuren. — Bei der trocknen Destillation giebt die *α*-Diamidobenzoësäure eine Verbindung von: $C_6H_8N_2$, welche mit dem von Hofmann beschriebenen Phenylendiamine $C_6H_4(N_2H_2)_2$ identisch ist. Die β- und *γ*-Verbindung geben beide die gleichen aber von dem Hofmann'schen Phenylendiamine verschiedenen Basen von derselben Zusammensetzung. (Ber. Chem. Ges. 5. 192.)

L. Schinnerer und **T. Morawski**. Bei der Einwirkung schmelzender *Aetzalkalien auf Braunkohlen* entsteht Brenzcatechin, und zwar ist es der bituminöse, in Aether unlösliche Theil der Kohle, welcher zu dieser Bildung Veranlassung giebt. (Ber. Chem. Ges. 5. 185.)

A. W. Hofmann, Ueber *aromatische Phosphine*. *Benzylphosphin*, $C_7H_7H_2\}P$, entsteht durch Einwirkung von 2 Mol. Benzylchlorid, 2 Mol. Jodphosphonium und 1 Mol. Zinkoxyd. Es bildet eine bei 180° siedende Flüssigkeit, oxydirt sich in Berührung mit Luft mit solcher Heftigkeit, dass die Temperatur auf 100 und mehr Grade steigt und dicke, weisse Nadeln gebildet werden; ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether und bildet mit Jodwasserstoffsäure ein krystallisirtes Jodhydrat. Bei der obigen Reaction bildet sich ausserdem noch *Dibenzylphosphin*, $(C_7H_7)_2H\}P$, welches grosse, gewöhnlich stern- oder büschelförmig, vereinigte, glänzende vollkommen geruch- und geschmacklose, in Wasser unlösliche, in kaltem Alkohol schwer, in siedendem leichter, in Aether gar nicht lösliche Nadeln bildet; schmilzt bei 205° und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur nicht ohne partielle Zersetzung; besitzt keine basischen Eigenschaften; wird durch Sauerstoff selbst bei erhöhter Temperatur nicht verändert. (Ber. Chem. Ges. 5. 100.)

J. Kachler, Studien über die Verbindungen aus der *Camphergruppe*. *Campholsäure*, $C_{10}H_{18}O_2$, wird am besten nach Malin durch Einwirkung von Kalium auf eine siedende Lösung von Campher in Steinöl von mindestens 130° Siedepunkt dargestellt. Die Mehrzahl

ihrer Salze ist krystallinisch und wird am leichtesten durch Wechselzersetzung erhalten. Mit Brom giebt sie zuerst Camphersäure, dann deren gebromtes Anhydrid und aus diesem zuletzt Oxycamphersäureanhydrid (Wreden); mit Phosphorchlorid die Verbindung $C_{10}H_{17}OCl$. Durch trockne Destillation von campholsaurem Kalk erhielt Vf. Campholon $C_{14}H_{16}$ (Delalande). — *Camphinsäure* entsteht nach Berthelot durch Einwirkung von Aetzkali auf Campher, doch erhält man keine reine Verbindung, sondern das Product besteht hauptsächlich aus Campholsäure, die mit Wasserdämpfen abgetrieben werden kann, und einem spröden Harz von schwachsauren Eigenschaften, wahrscheinlich einem Product der Condensation und Oxydation mehrerer Camphermoleküle. (Ber. Chem. Ges. **5**. 165.)

P. Weselsky, Ueber eine neue Säure aus der *Aloë*. Bei der Behandlung der Aloë mit schmelzendem Kali (nach Hlasiwetz) entsteht neben Orcin und Paraoxybenzoësäure noch eine zum Orcin in naher Beziehung stehende Säure, welche feine, spröde, der Gallussäure ähnliche Nadeln bildet, in kaltem Wasser schwer, in siedendem, in Alkohol und Aether leicht löslich ist; durch trockne Destillation giebt sie ein krystallinisches Anhydrid. Ihre Formel ist $C_9H_{10}O_3$. Sie giebt beim Erhitzen cumarinähnlichen Geruch. Ihre wässrige Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Macht man sie durch irgend eine Basis alkalisch, so färbt sie sich nach und nach kirschroth. Unterchlorigsaure Alkalien bewirken eine prächtig purpurrothe, durch einen Ueberschuss des Reagens verschwindende Färbung. Sie wird nicht gefällt von neutralem essigsauren Bleioxyd. Bleiessig giebt einen weissen Niederschlag, der an der Luft roth wird. Sie reducirt beim Erwärmen Trommer'sche Kupferlösung. Mit schmelzendem Aetzkali giebt sie Orcin und Essigsäure nach: $C_9H_{10}O_3 + H_2O = C_7H_8O_2 + C_2H_4O_2$. Dadurch wird es sehr wahrscheinlich, dass sie in der nächsten Beziehung zur *Everninsäure* steht, welche bekanntlich gleichfalls Orcin liefert:

$C_6H_2\{(OH)(O.CH_3)(CH_3)(COOH)$	$C_6H_2\{(OH)(CH_3)_2(COOH)$
Everninsäure.	Neue Säure.

Die Säure ist auch isomer mit dem Monoacetylorcin. Vf. schlägt den Namen *Aloërcinsäure* vor. (Ber. Chem. Ges. **5**. 168.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

G. Rose, Ueber die Bildung des mit *Steinsalz* vorkommenden *Anhydrits*. (Pogg. Ann. **145**. 177; C.-Bl. 1871. 613.)

St. Meunier hat ein aus dem französischen Guyana stammendes Mineral analysirt und dasselbe für *Bauxit* erkannt. (C. r. **74**. 633.)

C. Rammelsberg erklärt die von Moissinet (C.-Bl. 1872. 73) ausgeführte Analyse des sogenannten *Montebrasits* für vollkommen falsch. Er selbst hat das Mineral analysirt und seine Zusammensetzung übereinstimmend mit der des Amblygonits von Penig gefunden: 48,55 Phosphorsäure, 36,36 Thonerde, 7,96 Lithion, 0,93 Natron, 0,40 Kali, 10,06 Fluor. Daher sind beide Mineralien identisch. — Uebrigens hat auch v. Kobell das Mineral von Montebras als Amblygonit erkannt (Sitzungsber. d. bayr. Akad. v. 3. Febr. d. J.) und darin 45,9 Phosphorsäure, 35,5 Thonerde, 6,7 Lithion, 5,3 Natron und 9,0 Fluor gefunden. (Ber. Chem. Ges. **5**. 78.)

8. Technische Chemie.

W. H. Johnson widerspricht der von W. M. Williams gemachten Annahme, dass beim *verbrannten Eisen* und *verbrannten Stahl* der atmosphärische Sauerstoff das oxydirende Agens bilde. Er meint, dass die das Innere der Puddelöfen füllende Kohlensäure den Sauerstoff zur Verbrennung der Metalle liefere. (Ber. Chem. Ges. 5. 60.)

Crosby, Neuer Process zur Chloration des Silbers in Erzen. (B.- u. Hüttenm.-Z. **31**. 26.)

J. Ferber, Ueber *künstlichen Marmor* und *Marmor-Mosaik*. (Polyt. Notizbl. **27**. 33.)

Ueber die Isomeren des Trichlorhydrins; Reproduction von Glycerin,

von

C. Friedel; R. Silva.

Die beiden isomeren Körper, welche durch Behandlung von Isopropylchlorür mit Chlor im Sonnenlichte entstehen, sind in Betreff ihrer Constitution wohl untersucht; das Propylenchlorür, welches vom Propylalkohol derivirt, welcher seinerseits durch Oxydation Milchs. giebt, hat die Formel $CH_3.CHCl.CH_2Cl$; das Methylchloracetol, vom Aceton $CH_3.CO.CH_3$, durch Substitution von $2Cl_4O$ derivirend, ist $CH_3.CCl_2.CH_3$. Wenn man diese beiden Formeln mit der des Trichlorhydrins, $CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$ vergleicht, so sieht man, dass das zweite der obigen Isomeren nicht Trichlorhydrin geben kann, wenigstens nicht ohne eine moleculäre Umsetzung, während die Entstehung dieser Verbindung aus dem ersteren der Isomeren auf regelmässige Weise denkbar ist. Man begreift ferner, dass das Methylchloracetol wegen seiner Symmetrie nur ein Chlorür $C_3H_5Cl_3$ geben kann. Beides ist von den Vff. durch den Versuch bestätigt worden, indem sie Methylchloracetol mit Chlor im Sonnenlichte und mit Chlorjod behandelten.

Methylchloracetol. Die Reaction des Chlors im Sonnenlichte ausgeführt mit einer ziemlich beträchtlichen Quantität dieser Verbindung hat nur ein einziges Trichlorür geliefert. Dasselbe siedet bei 123°; spec. Gew. 1,350 bei 0° und 1,318 bei 25°. Mit Wasser nach der Methode von Berthelot behandelt, löst es sich leichter als das Chlorhydrin und hinterlässt nur eine geringe Menge eines schwarzen, flüssigen Rückstandes. Das Wasser enthält kein Glycerin, wohl aber ein flüchtiges Product, welches sich durch Verdampfung des Wassers in der Wärme verharzt, ammoniakalische Silberlösung reducirt und nach der vollständigen Verdampfung des Wassers als eine gelbe amorphe, mit einem Caramelgeruch verbrennende Masse zurückbleibt. Die Analyse führte zu der Formel $CH_3.CO.CH_2O$. Der schwarze flüssige Rückstand gab bei der Destillation ein zwischen 80 und 100° übergehendes Product, welches durch mehrere Rectificationen in zwei Flüssigkeiten getrennt werden konnte, von denen die eine bei 79—85, die andere bei 91—97° siedet. Alle beide haben eine Zusammensetzung entsprechend der Formel $C_3H_4Cl_2$. Die letztere stimmt mit dem Chlorür überein, welches aus Propylenchlorür durch Einwirkung von Chlor im Dunklen erhalten wird. Sie bildet mit Brom ein Bromür $C_3H_4Cl_2Br_2$, welches bei 205° siedet und sehr beständig ist. Das andere Chlorür absorbirt Brom weniger begierig und das dabei entstehende Bromür scheint bei 190° zu sieden. Hierdurch auf die Existenz zweier Dichlorpropylene aufmerksam gemacht, untersuchten die Vff., ob das flüchtigere Product sich nicht vielleicht in geringerer Menge neben der anderen bei der Einwirkung auf Chlorpropylen bilde. Sie unterwarfen eine ziemlich grosse Menge des auf diesem Wege erzeugten Reactionsproductes der fractionirten Destillation und konnten in der That einen zwischen 80 und 90° siedenden Körper abscheiden. Im reineren Zustande wurde der Körper erhalten, indem man die Flüssigkeit mit einer zur Sättigung ungenügenden Menge Brom behandelte. Das Brom verbindet sich unter Wärmeentwicklung, und neben einem bromirten Producte, welches bei 200° siedet, erhält man eine gewisse Menge von Dichlorpropylen unterhalb 80° siedend. Das Sieden beginnt bei 72° und der grösste Theil geht bei 75° über. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_3H_4Cl_2$. Die Vff. sind noch nicht im Stande gewesen, die Constitutionsformeln der beiden Chlorüre festzustellen. Mit alkoholischem Kali einige Stunden lang im geschlossenen Gefässe bei 60° behandelt, geben beide einen Aether mit Knoblauchgeruch, welcher mit ammoniakalischem salpetersauren Silber einen weissen Niederschlag giebt. Das bei 200° siedende Trichlorür lieferte übrigens mit alkoholischem Kali ebenfalls einen Aether, der ammoniakalisches Silber niederschlägt. Es entstehen zugleich Producte, welche salpetersaures Silber reduciren und auf welche die Vff. zurückkommen werden. Chlorjod wirkt leicht auf Methylchloracetol ein und giebt mit ihm nur ein mit dem vorhergehenden identisches Trichlorür. Man gelangt hiernach durch Fixirung von Chlor auf Chlorpropylen im Sonnenlichte zu demselben Product.

Propylenchlorür. Die Constitution desselben ist $CH_3.CHCl.CH_2Cl$. Es wurde aus Allyljodür dargestellt. Die Vff. schlossen es in kleinen Mengen mit trocknem Chlorjod in Röhren ein und erhitzten einige Stunden auf 160°. Nach Beendigung der Reaction wurden Röhren aufgeschmolzen, um die entstandene Chlorwasserstoffsäure entweichen zu lassen, und der Rückstand wurde mit Kali und mit schwefligs. Natron behandelt, um das abgeschiedene Jod zu lösen. Der ölige Rückstand wurde mit Wasser gewaschen, mit Chlorkalium getrocknet und wiederholt fractionirt. Eine grosse Menge des Propylenchlorürs hatte sich der Einwirkung entzogen und wurde im Destillate wiedergefunden. Nur eine geringe Menge ging bei 125° über. Eine beträchtlich grössere Menge bei 140° und eine ziemlich bedeutende Quantität zwischen 150 und 160°. Zuletzt blieb nur noch

wenig von höher siedenden Producten übrig. Der bei 140° siedende Antheil ist ein Trichlorür $\text{Ɵ}_3H_5Cl_3$; seine Dichtigkeit ist 1,402 bei 0° und 1,372 bei 25°. Es bildet sich auch bei der Einwirkung von Chlor auf Propylenchlorür im Sonnenlichte. Seine Constitution ist ohne Zweifel $\text{Ɵ}H_3.\text{Ɵ}HCl.\text{Ɵ}HCl_2$. Das bei 155° siedende Product ist Trichlorhydrin gemengt mit einer Spur eines Tetrachlorürs, welches nicht vollständig beseitigt werden konnte. Seine Identität erkannte man unzweifelhaft aus seinen physikalischen Eigenschaften, sowie daraus, dass er sich in *Glycerin verwandeln liess*. Durch Erhitzen nämlich mit einer grossen Menge Wasser auf 170° und darauffolgende Sättigung der entstandenen Chlorwasserstoffsäure durch kohlensaures Silber, Filtriren, Behandeln mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen im Wasserbade erhielten die Vff. eine syrupartige in Aether unlösliche Flüssigkeit, welche mit zweifach-schwefelsaurem Kali erhitzt den charakteristischen Geruch des Akroleïns giebt. Durch Einwirkung von Jodphosphor auf die nicht völlig trockne Substanz erhielt man eine Flüssigkeit von den Eigenschaften des Isopropyljodürs. Durch Einwirkung desselben Reagens auf den vollständig trocknen Körper wurde Allyljodür erhalten.

Die Vff. haben demnach durch diese Versuche dargethan, dass das Glycerin sich aus Propylenchlorür darstellen lässt, welches seinerseits erhalten werden kann, ohne dass man von dem Glycerin selbst auszugehen braucht. (C. r. **74.** 805.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber den Babingtonit von Herbornseelbach in Nassau, von Carl Jehn. Bekanntlich wurde der Babingtonit entdeckt und benannt von Levy, welcher ihn auf einer dunkeln Hornblende und einem damit verwachsenen Feldspath von Arendal auffand. Qualitativ wurde derselbe zuerst von Children untersucht, quantitativ von Arppe und Thomson. Die Analysen der beiden Letzteren weichen jedoch ganz bedeutend von einander ab, so dass beispielsweise Arppe 0,3 p. c. Al_2O_3 fand, Th. dagegen 6,48 p. c. Vf. übergeht deshalb diese Analysen; um so mehr als in beiden alles Eisen als Oxydul berechnet und das gleichzeitige Vorhandensein des Eisens als Oxyd übersehen worden ist. Auf die gleichzeitige Bestimmung des FeO und Fe_2O_3 nahm zuerst Rammelsberg Rücksicht (dessen Mineralchemie S. 477). Derselbe ermittelte die relative Menge der beiden Oxyde des Eisens theils nach Fuchs, wodurch er 11,34 p. c. Fe_2O_3 fand, theils durch die Chamäleonprobe, welche in 2 Bestimmungen resp. 10,26 p. c. und 10,29 p. c. FeO ergab. Die Gesammtmenge des Eisens, auf Oxyd berechnet, wurde als Mittelwerth von 2 Analysen zu 22,4 p. c. Fe_2O_3 gefunden. Es müssen demnach, wenn 10,26 p. c. FeO vorhanden sind, 11 p. c. Fe_2O_3 in Rechnung gestellt werden; was mit der directen Bestimmung ziemlich nahe übereinkommt.

Rammelsberg erhielt als Mittelwerth von 2 Analysen nachstehende Zahlen:

SiO_2	51,22 p. c.
Fe_2O_3	11,00 „
FeO	10,26 „
MnO	7,91 „
CaO	19,32 „
MgO	0,77 „
K_2O, Na_2O	Spuren
Glühverlust	0,44 „
Summe	100,92 p. c.

daraus die Formel:

$$9\left[\left\{\begin{matrix}\frac{10}{17}\,CaO\\ \frac{4}{17}\,FeO\\ \frac{3}{17}\,MnO\end{matrix}\right\}SiO_2\right] + Fe_2O_3(SiO_2)_3.$$

So etwa war der Stand der chemischen Literatur über den Babingtonit, als G. vom Rath in der Sammlung Handtmann's ein als „Babingtonit von Herbornseelbach" bezeichnetes Mineral bemerkte. Herbornseelbach war bisher unter den Fundorten des Babingtonits noch nicht genannt worden, und während G. vom Rath daran ging, den neuen Babingtonit in mineralogisch-krystallographischer Hinsicht zu untersuchen, überliess er dem Vf. einige Gramme zur qualitativ-quantitativ-chemischen Feststellung. Der Herbornseelbacher Babingtonit bestand aus grünlich-schwarzen Krystallen, die sich nur sehr schwer zu feinem Pulver zerreiben liessen, und hatte nach G. vom Rath 3,355 spec. Gew. bei 23° C.

Drei Analysen ergaben im Mittel:

SiO_2	50,44	p. c.
Fe_2O_3	17,01	„
FeO	7,49	„
MnO	8,22	„
CaO	19,90	„
MgO	1,45	„
Glühverlust	0,43	„
	99,94	p. c.

daraus die Formel:

$$5\left\{\begin{matrix}\frac{12}{60}\,FeSiO_3\\ \frac{5}{60}\,MnSiO_3\\ \frac{39}{60}\,CaSiO_3\\ \frac{4}{60}\,MgSiO_3\end{matrix}\right\} + Fe_2(SiO_3)_3.$$

(Arch. Pharm. **199.** 193.)

Eine interessante Reaction, von CARL JEHN. Allgemein bekannt ist die Liebig'sche Nachweisung des Nickels mit Cyankalium; minder allgemein bekannt dürfte jedoch die genaue Theorie des ziemlich verwickelten Vorganges bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kobalt sein. Löst man den Niederschlag von Kobaltsulphid und Nickelsulphid in Königswasser und setzt dann KCy zu, so bildet sich zunächst $\bar{N}iCy_2$ und ΘoCy_2. Das Nickelcyanid verbindet sich mit 2 Mol. Cyankalium zu $2\,KCy,\bar{N}iCy_2$, ebenso das Kobaltcyanid zunächst zu $2\,KCy,\Theta oCy_2$. Bei letzterem schreitet jedoch die Umsetzung weiter, indem sich Kobaltidcyankalium bildet $= K_6,\Theta o_2Cy_{12}$.

$$2(2KCy,\Theta oCy_2) + 4\,KCy + 2\,H_2\Theta = K_6\Theta o_2Cy_{12} + 2\,KH\Theta + H_2.$$

(Die hierbei eintretende Wasserstoffentwicklung lässt sich zeigen, wenn man mit grösseren Mengen in einem Kolben operirt.) Die vorhandene HCl wirkt nunmehr auf beide obige Verbindungen nach folgendem Reactionsschema:

$$1.\ 3(2KCy,\bar{N}iCy_2) + 6\,HCl = 6\,KCl + 6\,HCy + 3\,\bar{N}iCy_2.$$

$$2.\ K_6\Theta o_2Cy_{12} + 6\,HCl = 6\,KCl + H_6\Theta o_2Cy_{12},$$

letztere = Kobaltidcyanwasserstoffsäure. Die Kobaltidcyanwasserstoffsäure wirkt auf das Nickelcyanid, sich mit demselben umsetzend in Cyanwasserstoffsäure u. Kobaltidcyannickel.

$$3\,\bar{N}iCy_2 + H_6\Theta o_2Cy_{12} = 6\,HCy + Ni_3\Theta o_2Cy_{12}$$

als Niederschlag. Ist Kobalt im Ueberschusse, so bleibt natürlich überschüssige $H_6Co_2Cy_{12}$ in Lösung; ist dagegen Nickel im Ueberschusse, so fällt ein Theil als $NiCy_2$ nach der einfachen Gleichung:

$$2\,KCy,NiCy_2 + 2\,HCl = 2\,KCl + 2\,HCy + NiCy_2,$$

ein Theil als $Ni_3Co_2Cy_{12}$ nach obiger Gleichung. Bei einem Ueberschusse von Nickel ist demnach in der vom Niederschlage $NiCy_2$ u. $Ni_3Co_2Cy_{12}$ abfiltrirten Flüssigkeit kein Kobalt mehr vorhanden, da alles zur Bildung von Kobaltidcyannickel verwendet wurde. (Arch. Pharm. **199.** 198.)

Die Wirkung des Sonnenlichtes auf das Olivenöl, von LUIGI MOSCHINI. Auf Veranlassung und unter Leitung SESTINI's hat der Verfasser verschiedene Versuche über den chemischen Einfluss des Sonnenlichtes auf das Olivenöl angestellt, und gelangte zu den folgenden Ergebnissen: 1. Ein Monat genügte, um das Oel unter dem Einflusse des Sonnenlichtes ganz zu entfärben. Veränderungen des specifischen Gewichtes wurden dabei nicht wahrgenommen. Wird das so entfärbte Oel mit Schwefelsäure (Dichte 1,63) behandelt, so färbt es sich nicht grünlich, sondern rothgelb; mit Salpetersäure oder kaustischer Soda behandelt nimmt es statt der gewöhnlichen grünen, resp. hellgelben Färbung eine weissliche an. 2. Wird das Oel in offenem Gefässe dem Sonnenlichte ausgesetzt, so behält es auch noch nach Verlauf eines Monats die Fähigkeit, sich unter dem Einfluss von Salpeterdämpfen zu verdichten; dauert die Einwirkung zwei oder drei Monate, so bleibt das entfärbte Oel flüssig, auch unter Einwirkung einer mit Salpeterdämpfen geschwängerten Lösung von salpetersaurem Quecksilber. 3. Das vom Sonnenlichte entfärbte Oel reagirt stark sauer, hat leicht ranzigen Geruch und Geschmack, und löst das Anilinroth leicht auf, wobei es sich intensiv färbt.

Daraus geht hervor, dass das Olivenöl mittels der Salpetersäure, Schwefelsäure und kaustischen Soda nur wenn es sich im Normalzustande befindet, von anderen Oelsorten unterschieden werden kann; dass die von JACOBSON zur Ermittelung des Vorhandenseins freier Fettsäuren in gefälschtem Oele anempfohlene Anwendung des Anilinroths dazu führen könnte, ein Oel für verfälscht zu halten, das einige Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt war und etwas ranzig geworden ist. Das Olivenöl in seinem Normalzustande enthält in Lösung einen gelblichen Stoff, den die Säuren grün färben, und den das Sonnenlicht so zersetzt, dass er weder gegen die Säuren noch gegen die kaustische Soda mehr seine charakteristischen Reactionen äussert. Ausserdem bilden sich unter dem vereinigten Einflusse des Sonnenlichtes und Sauerstoffes ungebundene Säuren, und das Oleïn nimmt eine der Grundeigenschaften des Elaidins an. (Landw. Vers.-Stat. **15.** 1.)

Ueber das Einlassen von Glasstöpseln in Paraffin oder ähnliche Fettstoffe, von G. GLÄSSNER. Bekanntlich werden Glasstöpsel zu Gefässen, in denen Aetzkalilaugen längere Zeit aufbewahrt werden sollen, häufig in Paraffin eingelassen, und erhält man aus chemischen Fabriken oft Gläser mit Lauge gefüllt (z. B. Normal-Aetzkali-Lauge), deren Stöpsel mit Paraffin oder we-

nigstens mit einem ähnlichen Fette eingelassen sind. Dieses quillt indess häufig, wenn es einigemal mit Aetzlauge in Berührung gekommen ist, zu einer schaumigen Masse auf, welche in die Lauge fliesst und darin eine geringe Trübung verursacht. Es ist nun von höchster Wichtigkeit, solche Lauge nicht etwa zu Fehling'scher Lösung zu verwenden, da sie dieses Reagens stark reducirt und so leicht zu Irrthümern Anlass geben kann. Auch bei Ausführung der Schiff'schen Probe ist es geboten, das Gemisch von weinsaurem Kupferoxyd u. Kalilauge von zweifelhafter Reinheit stark aufkochen zu lassen und es erst, wenn sich hierbei eine Trübung nicht zeigt, dem Harne zuzufügen. (Arch. Pharm. **199**. 221.)

Technische Notizen.

Steinkohlen in den Vereinigten Staaten von Nordamerika. Der Gesammtflächeninhalt der Ablagerungen von schwefelhaltiger und Connelkohle in den Ver. Staaten wird vom Senator Cameron auf 394216 Quadratmeilen angegeben, das Areal der Anthracitkohlenlager auf 470 Quadratmeilen mit einer Mächtigkeit von 45 Fuss für 324 und 76 Fuss für 148 Quadratmeilen. Dies würde eine Masse von 26343 Mill. Tonnen ergeben, wovon indessen beim Abbau die Hälfte verloren gehen würde, so dass etwa 13200 Mill. Tonnen verfügbar blieben. Von 1820—1870 sind 29 Mill. Tonnen gewonnen worden. Der gegenwärtige Verbrauch ist etwa $1^1/_2$ Mill. Tonnen im Jahre, wogegen die bereits entdeckten Lager 20 Mill. Tonnen zu liefern vermögen. So viel von der Anthracitkohle. Der Vorrath an schwefelhaltiger Steinkohle ist völlig unerschöpflich, auch wenn sich die Bevölkerung des Landes verzehnfachen sollte. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **31**. 143.)

Verfälschung des chinesischen Thees. Wie der englische Consul Medhurst in Shanghai erzählt, wird die Zubereitung von Weidenblättern, die unter den Thee gemischt werden, von den Chinesen in den Dörfern auf der Hong-keu-Seite des Soo-chow-Creek ganz offen betrieben und ist ein Geschäft von ziemlicher Bedeutung geworden. Die Ufer der zahlreichen Buchten sind mit Weiden bewachsen, deren junge Blätter im April und Mai gesammelt werden. Man schüttet sie dann in Haufen auf den Dreschtennen der Gehöfte auf und lässt sie unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen einen leichten Gährungsprocess durchmachen. Dann werden sie, ähnlich wie ächte Theeblätter, nach ihrer Grösse sortirt und in gewöhnlichen Thee-Oefen geröstet. Das Ansehen ist nachher dem der ächten Theeblätter nicht unähnlich. Man bringt diese Blätter so nach Shanghai, wo man sie im Verhältnisse von 10 bis 20 p. c. dem ächten Thee beimengt. Die ärmeren Classen von Shanghai haben schon seit geraumer Zeit solche geröstete Weidenblätter statt des für sie zu kostbaren Thees consumirt: seit etwa 10 Jahren aber mischt man sie auch unter den in den Handel kommenden Thee, und es hat diese Verfälschung des Thees von Jahr zu Jahr grössere Dimensionen angenommen. M. schätzt den Verbrauch von Weidenblättern für diesen Zweck im letzten Jahre auf etwa 3000 Piculs oder 400000 Pfd. Nachtheilige Folgen soll allerdings die Abkochung der Weidenblätter nicht haben; jedenfalls aber erscheint es wünschenswerth, diese Vermengung des Thees mit Weidenblättern unter die Controle der Behörden zu stellen, damit so verfälschter Thee nicht als ächter in den Handel komme. (Blätter für Gewerbe, Technik und Industrie, 5. Bd. Nr. 24.)

Ueber die Harz-Oelfarben von A. Lemme und Co. in Stolp in Pommern. Unter dem Namen „Harz-Oelfarbe" bringen L. und Co. in Stolp eine neue Anstreichfarbe in den Handel, welche sich vor den gewöhnlichen Oelfarben durch grössere Haltbarkeit sowohl als durch niedrigeren Preis auszeichnet. Obwohl die mit Leinölfirniss bereiteten Oelfarben im Inneren von Gebäuden ausgezeichnet u. mit keinem Nachtheile behaftet sind, ist doch ihre Dauerhaftigkeit da, wo der Anstrich im Freien den atmosphärischen Einflüssen ausgesetzt ist, keine grosse. In der Sonnenhitze trennt sich die erweichende Firnisdecke von dem Farbekörper und zieht allmälig in den porösen Untergrund ein, worauf die Farbe, wenn sie keine genügende Menge Bindemittel mehr besitzt, abblättert. Im gleichen Maasse und aus gleichem Grunde verliert die Leinölfirnisfarbe auch bald ihren Glanz. Die Harz-Oelfarbe soll nun nach den Angaben der Fabrikanten, denen eine grosse Reihe von Attesten für die Richtigkeit ihrer Behauptungen zur Seite steht, frei von diesen Mängeln sein. Sie eignet sich hauptsächlich zum Anstrich von Holzwerk, als Fenstern, Holzgittern, Lucken, Pumpenröhren, Spalieren, Ständern, Thüren etc., rohem und getünchtem Mauerwerke; sogar auf Lehmwänden ist sie mit Vortheil zum Anstrich verwendet worden. An und für sich besitzt die Harz-Oelfarbe nicht den Glanz der Leinölfirnisfarbe; sie ist, was ihr gleichwohl für gewisse decorative Zwecke nur zum Vortheil gereichen wird, matt. Soll die Farbe Glanz haben, so muss der Anstrich noch mit einem besonders präparirten Firnis überzogen werden. Auf Kalkputz wird die Harz-Oelfarbe drei Mal wie Oelfarbe gestrichen; der erste Anstrich braucht zwei Tage, der darauf folgende einen Tag zum Trocknen. Für diesen dreimaligen Anstrich stellt sich der Preis pro preussische Quadrat-Ruthe auf 25 bis 30 Sgr. Auch zum Schutze gegen feuchte Wände wird die Harz-Oelfarbe empfohlen, da sie sich hier nicht wie die gewöhnliche Oelfarbe ablösen soll. (Polyt. C.-Bl. **26**. 406.)

Versuche über die Conservirung des Bieres für den Seetransport, von Oscar Knab. Das von H. Fleck, Velten u. A. empfohlene Erwärmen des Bieres behufs der Conservirung

desselben hat bereits in den grössten Exportbrauereien Anwendung gefunden und dort seine Brauchbarkeit bewährt. Dennoch war es von Interesse, einen Versuch in Bezug auf die Haltbarkeit des so behandelten Bieres im Vergleich mit nicht durch ein Conservirungsmittel behandeltem Biere zu machen. Zu diesem Versuche wurden sechs Champagnerflaschen mit dem gleichen Biere (Märzenbier nach Wiener Art, welches den 23. Jan. 1871 gefasst wurde) gefüllt, so dass am Halse der Flaschen 4,5 Cmtr. für den Luftraum und Kork leer blieben. Die Flaschen wurden mit guten, in Paraffin getränkten Korken verschlossen, in denen ein in 100 Thle. graduirtes Luftmanometer eingesetzt war, damit man den Verlauf der Nachgährung an dem bewirkten Drucke beobachten könne. Drei der so gefüllten und luftdicht verschlossenen Flaschen — im Folgenden mit A_1, A_2 und A_3 bezeichnet — wurden im Wasserbade nach dem Velten'schen Verfahren auf die constante Temperatur von 48° C. gebracht und eine halbe Stunde lang in derselben erhalten. Als diese Temperatur erreicht war, zeigten die Manometer nach der Centesimaleintheilung folgenden Druck: A_1=67, A_2= 66,5; bei A_3 wurde durch diesen Druck der Kork herausgeworfen und beim Wiederschliessen sicher atmosphärische Luft, also Sauerstoff, zugeführt, weshalb auch die betreffende Analyse einen Essigsäuregehalt kund gab. Denn bei den übrigen Bieren wurde jedenfalls durch die beim Füllen sich entwickelnde Kohlensäure die Luft aus dem Halse der Flaschen vollständig verdrängt.

Die übrigen drei Flaschen — B_1, B_2 u. B_3 —, welche man nicht erwärmte, wurden derselben Temperatur ausgesetzt wie die erwärmten, nämlich in einem geheizten Locale aufgestellt, wo die Temperatur während des Tages 20° C., während der Nacht 15° C. betrug. Die Flaschen blieben daselbst vom 1. April an stehen, und zwar B_1 bis zum 18. April, wo der Kork ausgeworfen wurde, A_1, A_3 u. B_2 bis zum 25. Mai, A_2 u. B_3 bis zum 30. Juni, indem der Vf. täglich die Manometerstände beobachtete. Aus den Beobachtungen, deren Details in unserer Quelle mitgetheilt sind, ergab sich, dass das erwärmt gewesene Bier bis zum 15. Tage gar keine Gährung durchmachte und von da an eine langsame Gährung begann, welche erst nach und nach etwas stärker zu werden schien, während die nicht erwärmten Biere schon am dritten Tage eine, und zwar lebhafte Gährung begannen. Mit diesen Resultaten der beobachteten Manometerstände stimmten auch die bei den Bieren gemachten Beobachtungen der äusseren Erscheinungen, welche in unserer Quelle ebenfalls näher beschrieben sind, überein. Der Inhalt der einzelnen Flaschen wurde zu den angegebenen Zeitpunkten analysirt; die Flasche A_3 wurde deshalb nicht länger stehen gelassen, weil sie, wie schon bemerkt, beim Erwärmen den Kork ausgeworfen hatte und deshalb für den Versuch alterirt war, aber auch keinen Gegner zum Vergleich mehr hatte, da auch von B_1 der Kork ausgeworfen war. Die Analysen ergaben folgende Resultate in Procenten:

	Biere	Alkohol	Extract	Zucker	Dextrin	Essigs.	Milchs.
I.	A_1 den 25. Mai 1871	3,7840	6,945	1,447	3,6729	—	0,360
	B_2 den 25. Mai 1871	4,480	6,645	1,205	3,7323	—	0,540
II.	A_2 den 30. Juni 1871	3,912	6,833	1,323	3,9114	—	0,1604
	B_3 den 30. Juni 1871	3,9405	6,304	1,108	2,7994	0,072	0,504
	B_1 den 18. April 1871	4,068	6,823	1,330	3,9564	—	0,2664
	A_3 den 25. Mai 1871	3,689	7,024	1,548	3,9169	0,012	0,288
	C	4,276	6,536	1,107	3,5721	—	0,162

Diese Analysen zeigen theils durch den geringeren Gehalt an Alkohol und Milchsäure (Gährungssäuren), theils durch den grösseren Gehalt an Extract, Zucker und Dextrin der Biere A gegenüber den Bieren B ebenfalls, dass durch das Erwärmen auf 48° C. die Nachgährung in den Flaschen gehemmt, und somit ein Hauptmoment der Conservirung, nämlich die Erhaltung eines bestimmten Extractgehaltes, erreicht wird. Hiermit ist aber dem Sauerwerden noch nicht vorgebeugt, und es scheint der luftdichte Verschluss für die Conservirung des Bieres ein ebenso wichtiges Moment zu sein. In der Zusammenstellung der Analysen ist unter C die Analyse des Bieres beigefügt, welches unterdessen im Sommerkeller gelagert war; auch aus dem Vergleiche dieser Analyse ergiebt sich das beste Resultat für das Erwärmungsverfahren. Die Untersuchung der Biere durch den Geschmack ergab für dieses Verfahren ein nicht minder günstiges Resultat. Die Biere A_1 und A_2 gewährten nämlich noch einen so reinen und glatten Trunk, dass sie nach vorher erfolgter Abkühlung von dem Biere, welches unterdessen in dem mit Eiskästen versehenen Sommerkeller gelagert war, nicht im mindesten unterschieden waren, während die Biere B, gerade nicht sauer, doch einen sogenannten alten Trunk darboten und dadurch den ersteren in der Qualität bedeutend nachstanden.

Die wichtige Frage, ob das Bier durch eine halbstündige Einwirkung der constanten Temperatur von 48° C. schal wird, und wie lange es schal bleibt, ist mit Ja zu beantworten; denn die Kohlensäure wird durch das Erwärmen aus dem Biere entwickelt, d. h. sie ist nachher nicht mehr in Lösung, sondern befindet sich zwar unter grösserer Spannung, jedoch nur im Luftraum der Flasche, und eine nach dem Erwärmen abgekühlte Flasche Bier hat keine Spur von Kohlensäure, das Bier ist schal. Es wird erst dann wieder kohlensäurehaltig oder bekommt Leben, wenn ihm durch die wieder beginnende Gährung neue Kohlensäure zugeführt wird. Die Dauer des schalen Zustandes hängt ganz von der einwirkenden Temperatur ab und ist, je wärmer, desto kürzer, je kälter hingegen, desto

länger. Bei den Versuchen des Vf. war dieser Zustand mit dem 15. Tage beendet, von wo an ein allmäliges Steigen der Manometer eintrat, und es dürfte mit 40° Manometerstand am 18. bis 21. Tage das Moussiren des Bieres wieder erreicht worden sein. (D. Bierbrauer, 1872. Nr. 1; Pol. C.-Bl. **26.**)

Phosphorbronce. Die Nachricht, dass die preussische Regierung in Folge missglückter Versuche sich entschlossen habe, in Zukunft ausschliesslich den Stahl für Geschütze zu verwenden und von weiteren Versuchen mit Geschützen aus Phosphorbronce abzusehen, wird in der Nordd. Allgemeinen Zeitung folgendermaassen dementirt: „Von berufener Seite werden wir darauf aufmerksam gemacht, dass die aus der Nationalzeitung in unser gestriges Blatt übergegangene Notiz über Phosphorbronce-Geschütze eine radicale Unkenntniss dieser Legirung u. der damit angestellten Versuche bekundet.“ Die Elberfelder Ztg. theilt mit, „dass die Versuche mit dem neuen Materiale keineswegs zum Abschlusse gekommen sind, da bereits wieder vier neue Feldgeschütze aus Phosphorbronce fertig gestellt sind, die den Beginn der Schussproben erwarten. Die im Dec. v. J. mit einem 15 Centimtr.-Belagerungsgeschütze begonnenen Schussproben sollen bis jetzt durchaus nicht die Unbrauchbarkeit der Phosphorbronce für Geschütze mit hohen Ladungen nachgewiesen haben und es ist unrichtig, wenn angegeben wurde, dass sich bei diesem Geschütze nach einigen Schüssen Sprünge gezeigt hätten, das Rohr soll vielmehr die Ladung von $6^8/_{10}$ Kilogrm. Pulver und 27 Kgrm. Geschossgewicht, einige Ausbrennungen abgerechnet, recht gut ausgehalten haben.“

Neues Antimonblau. Diese neue, sehr schöne und dauerhafte, leider auf Kalk nicht anwendbare Farbe erzeugt man sich sehr leicht durch Auflösen einer beliebigen Menge von Antimonmetall in Königswasser, filtrirt die Lösung durch granulirtes Glas und setzt so lange eine verdünnte Blutlaugensalzlösung zu, als ein Niederschlag erfolgt. Dieses Blau ist vom Ultramarin kaum zu unterscheiden und liefert den Blumenfabrikanten ein Kornblau, wie es bisher noch nicht da war. Mit Chromgelb oder Zinkgelb (chroms. Zinkoxyd) gemischt, giebt es eine dem Schweinfurtergrün kaum nachstehende grüne, viel weniger giftige Farbe als das Arsengrün ist. Mit Oelfirniss, Gummi, Leim und Stärke lässt sich dasselbe sehr gut behandeln. (Pol. Notizbl. **27.** 112.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 18. Chemisches Central-Blatt. 1. Mai 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

Hlasiwetz theilt eine Abhandlung von **A. Exner** über die *Synthese der Untersalpetersäure*, $N_2\Theta_4$, mit. Die Synthese wurde durch Einwirkung des Salpetersäurechlorids, $N\Theta_2Cl$, auf salpetrigsaures Silber bewirkt. Die beiden Verbindungen setzen sich um nach: $N\Theta_2Cl + N\Theta_2Ag = AgCl + N_2\Theta_4$, und damit beweist sich die auch aus anderen Gründen wahrscheinlichste Constitution der Untersalpetersäure $= N\Theta_2.N\Theta\}\Theta$. (Wien. Anz. 1872. 59.)

E. Priwoznik, Chemische Untersuchung eines auf einer antiken *Haue aus Bronze gebildeten Ueberzuges*, welcher in einem der alten Kelten-Gräber bei Halstatt von v. SCHRÖTTER gefunden wurde. Man kann an den Bruchstücken deutlich drei Schichten unterscheiden, von denen sich die zwei oberen schwer von einander trennen lassen. Die äussere und zugleich mächtigste ist von indigblauer Farbe und besteht aus Einfach-Schwefelkupfer (Covellin, Kupferindig). Die zweite ist schwarzgrau und leicht als Halb-Schwefelkupfer erkennbar; sie enthält 15 p. c. Zinn. Die dritte Schichte ist leicht von der zweiten trennbar, da sie aus einem feinen schwarzen Pulver besteht. Sie enthält 23,2 p. c. Zinn u. noch überdies die zufälligen Bestandtheile der antiken Bronze, nämlich Arsen, Antimon und Nickel. Dieser Umstand liefert den Beweis, dass die in Rede stehende Kruste durch chemische Veränderung der Bronce selbst und nicht etwa durch Ablagerung von aussen entstanden ist. Offenbar fand eine Wanderung des Zinns und der Nebenbestandtheile von aussen nach innen Statt, da es nicht wahrscheinlich ist, dass umgekehrt das Kupfer nach aussen gedrängt wurde, um sich mit dem Schwefel zu verbinden. Diese Umwandlung der Bronze wurde ohne Zweifel durch den Einfluss von löslichen Schwefelmetallen oder schwefelwasserstoffhaltigen Gasen bewirkt. (Wien. Anz. 1872. 50.)

E. Priwoznik, Versuche über die Bildung der *Schwefelmetalle vom Kupfer*, *Silber*, *Zinn*, *Nickel* und *Eisen*. Bei lang andauernder Berührung genannter Metalle mit den Lösungen der Supersulphurete des Ammons und der Alkalien ergaben sich folgende Resultate: 1. Kupfer wandelt sich hierbei je nach Umständen in blau gefärbtes Sulphid oder in Sulphür um. 2. Es ist hiermit ein Mittel gegeben, die durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas erhaltenen und in der Regel gelblich gefärbten Lösungen von Ammonium-Kalium- und Natriumsulphuret vollkommen wasserhell darzustellen. Mit der näheren Untersuchung des aus diesen Lösungen darstellbaren festen Kalium- und Natriumsulphürs ist Vf. noch beschäftigt. 3. Silber überzieht sich mit einer krystallinischen bleigrauen Kruste von Schwefelsilber. 4. Zinn u. Nickel sind in nicht unbedeutender Menge in gelbem Schwefelammon löslich. 5. Eisen überzieht sich mit einem schwachen sammetschwarzen Anfluge. 6. Auch conc. Lösungen von unterschwefligsaurem Natron wandeln Kupfer und Silber langsam in Schwefelmetalle um, während sich schwefligsaures Natron bildet. (Wiener Anz. 1872. 51.)

J. Lawrence-Smith, Neues Verfahren zur Darstellung von *Platinmohr*. Vf. wendet zu diesem Zwecke Kaliumplatinchlorid an, welches er mit Wasserstoffgas reducirt, dann

mit Wasser zur Entfernung des Chlorkaliums auswäscht und den Rückstand bei einer 105° nicht übersteigenden Temperatur trocknet. (Amer. Chemist. **2**. 291.)

4. Organische Chemie.

J. Habermann, Ueber die *Dextronsäure*. Dieselbe entsteht aus Dextrin, analog der Lactonsäure aus dem Milchzucker, durch Behandlung der Dextrinlösung mit Brom und darauf mit Silberoxyd (Hlasiwetz u. Barth). Ihr Kalksalz ist isomer mit dem der Glukonsäure, $C_6H_{11}Ca\Theta_7$, krystallisirt aber weit leichter als letzteres. Die Barytsalze beider Säuren sind einander ganz gleich. Die Dextronsäure giebt genau so wie Glukonsäure eine Chlorcalciumverbindung des Aethers, die krystallisirt; ferner zweibasische Salze, wenn man die Lösung der einbasischen in derselben Weise behandelt, wie Hlasiwetz zuletzt von denen der Glukonsäure angegeben hat (C.-Bl. 1871. 527). Dass die Glukonsäure und die Dextronsäure nur isomer und nicht identisch sind, ergiebt sich auch aus gewissen Abweichungen im Polarisationsvermögen, aus den Löslichkeitsverhältnissen und dem etwas verschiedenen Krystallwassergehalte ihrer Salze. (Ber. Chem. Ges. **5**. 167.)

H. Hübner, Wie entsteht die *Salicylsäure aus der Brombenzoësäure vom Schmelzpunkte* 155°? Zu verschiedenen Zeiten und von den verschiedensten Forschern ist beobachtet worden, dass die bei 155° schmelzende Brombenzoësäure mit Kalihydrat geschmolzen, neben Oxybenzoësäure Salicylsäure liefert, also in eine Oxysäure übergeht, welche nicht durch einfache Vertretung des Broms dieser Brombenzoësäure durch die Hydroxylgruppe entstehen kann. Vf. hat in Gemeinschaft mit **Friedburg** diese Umwandlung noch einmal mit ganz reiner Brombenzoësäure ausgeführt und die Entstehung der Salicylsäure aus dem Zusammentreffen von Phenol und kohlensaurem Kali erklärt. Die meisten Chemiker schreiben dagegen die angeführte Bildung der Salicylsäure einer der bei 155° schmelzenden Brombenzoësäure beigemengten isomeren Säure zu. Zuletzt hat Barth (C.-Bl. 1871. 581) diesen Fall der Salicylsäurebildung ausführlich besprochen und scheint beweisen zu wollen, dass sie nur einer geringen Verunreinigung der Brombenzoësäure zuzuschreiben ist, obgleich er sich nicht entschieden und bestimmt ausdrückt. Vf. hat daher **Retschy** veranlasst, die Versuche mit ganz reiner, wohl zwölfmal umkrystallisirter Brombenzoësäure vorzunehmen, wodurch wiederum die Entstehung der Salicylsäure nachgewiesen wurde, und zwar erhielt man aus 3 Grm. der Säure 0,0855 Grm. Salicylsäure. Dieser Versuch wurde von **Kiesow** zweimal wiederholt und zwar mit ganz analogen Resultaten. Es geht hieraus hervor, dass die ganz reine Brombenzoësäure beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure liefert und zwar nicht nur, wie Barth angiebt, einige Milligrm. auf 10 Grm. Brombenzoësäure. Vf. erörtert hierauf die Frage, wie die Entstehung der Salicylsäure zu erklären ist. Da erstens alle Thatsachen darauf hinweisen, dass aus Brombenzoësäure (Schmelzp. 155°) bei unmittelbarer Vertretung des Broms durch ΘH mittels Kali nur die Oxybenzoësäure entstehen kann, und da Vf. zweitens bei seinen Untersuchungen durch die Wärme niemals Umlagerungen der isomeren Brom-, Chlor- oder Nitrobenzoësäuren beobachtet hatte, so glaubte er diese Bildung auf einen Aufbau aus beim Schmelzen mit Kali gebildetem Phenol und $C\Theta_3K_2$ erklären zu müssen: $C_6H_4Br.C\Theta\Theta Ka + 2 Ka\Theta H = C_6H_4BrH + C\Theta_3K_2 + Ka\Theta H = C_6H_4H.\Theta H + C\Theta_3K_2 + KBr = C_6H_4\Theta KaC\Theta\Theta Ka + H_2\Theta + KBr$. In ähnlicher Art bildet sich aus Phenol, Na u. $C\Theta_2$ Salicylsäure, da in beiden Fällen H neben der ΘH-Gruppe im Phenol vertreten wird. Durch die Untersuchungen von Barth hielt Vf. diese Anschauung für bewiesen. B. selbst aber erklärt diese Auffassung für falsch, einfach auf die Bemerkung hin, dass Phenol sich erst bei viel höheren Temperaturen in die beiden Oxybenzoësäuren zersetze. Es waren indess von Friedburg und Hübner keine Temperaturgrade angegeben worden. Aus diesem Grunde hat **Kiesow** folgenden Versuch ausgeführt, welcher beweist, dass ungefähr bei derselben Temperatur, bei der H. u. F. stets die Salicylsäure aus Brombenzoësäure bildeten, diese Säure auch aus Phenol und kohlensaurem Natron und Kali entsteht. 10 Grm. reines käufliches Phenol, genau vom Siedep. 183—184,5°, welches farblose, ganz feste Säulen bildete, wurde mit einem grossen Ueberschusse an Kali (4 Stangen der gewöhnlichen Art) und 2,1 Grm. $C\Theta_3Na_2$ 8 Stunden lang zwischen 193—280° erhitzt. Die Schmelze wurde dann ebenso wie die der Brombenzoësäure behandelt. Das erste abdestillirte Wasser enthielt sehr viel Phenol, erst die Mengen Wasser, die kein Phenol mehr enthielten, wurden auf Salicylsäure verarbeitet. Bei diesem Versuche wurden 0,047 Grm. Salicylsäure in schönen langen Nadeln vom Schmelzp. 155—156° erhalten. Ein Theil der Säure hatte sich beim Trocknen auf dem Filter verflüchtigt, so dass auch aus diesem Grunde lange nicht die grösstmögliche Menge Salicylsäure erhalten wurde. Hiernach hält Vf. die Frage für entschieden. Ferner geht aus diesen Versuchen hervor, dass die Kalischmelze zur Bestimmung der R e i h e, zu welcher eine Verbindung gehört, benutzt werden kann, aber nur dann, wenn man die Mengenverhältnisse der entstandenen Verbindungen berücksichtigt und hauptsächlich, wenn man die nebenher laufenden Zersetzungen beachtet, da durch die Schmelze leicht, wie man hier sieht, eine zur ursprünglich entstandenen isomere Verbindung entstehen kann. Die zum Ausgangspunkte nicht gehörige Säure tritt unter

Umständen in nicht unbedeutender Menge auf, es ist sogar nicht vorherzusagen, ob sich nicht durch die Dauer der Schmelzung oder die Temperatur etc. die Mengenverhältnisse der isomeren Säuren willkürlich werden verändern lassen. Man hat hier einen wohl zu beachtenden Einblick in einen Uebergang einer Verbindung in eine isomere, ein Uebergang, der leicht für eine Umlagerung im Molekül gehalten werden könnte. (Ztschr. f. Chem. [N. F.] 7. 562.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Wilh. Waldmann, Was sind und wie wirken *Sauerstoff- und Ozonsauerstoff-Inhalationen?* In einer unter diesem Titel erschienenen Schrift bespricht Vf. u. a. das Ozonwasser von Krebs und Kroll in Berlin, welches seinen Beobachtungen zu Folge wahrscheinlich auf einer Selbsttäuschung beruhe. Reines Ozon wird nicht von Wasser, überhaupt von keiner Flüssigkeit absorbirt, kann folglich auch nicht imprägnirt werden. Lässt man anhaltend einen Inductionsstrom unter Vermittelung einer Siemens'schen oder v. Babo'schen sog. Ozonröhre auf vollkommen reinen, aus chlorsaurem Kali und Eisenoxyd in erhöhter Temperatur gewonnenen und mit Kalilauge gewaschenen Sauerstoff einwirken, so zwar, dass man den auf solche Weise stark ozonisirten Sauerstoff gleichzeitig mittels eines Aspirators nöthigt, durch destillirtes Wassers zu gehen, so ist man nicht im Stande, in einem solchen Wasser mittels der so ausserordentlich empfindlichen jodkaliumhaltigen Kleisterlösung eine Spur von Ozonreaction zu entdecken. Wenn man zu solchen Versuchen ein von atmosphärischer Luft nicht völlig freies Sauerstoffgas oder überhaupt statt dieses Sauerstoffgases blosse atmosphärische Luft in Anwendung bringt, so gewinnt man schliesslich nach stundenlang fortgesetztem Hindurchleiten des ozonisirten Luftstromes durch destillirtes Wasser ein Wasser, welches nachweisbare Spuren von Salpetersäure und Untersalpetersäure, aber kein Ozon enthält. Da die Ozon-Bereitungsweise der oben citirten Berliner Firma nicht bekannt ist, man aber annehmen muss, dass solche, wie hier angedeutet, stattfindet, oder da sie ihren Sauerstoff (ihrer brieflichen Mittheilung zu Folge) durch Aufeinanderwirken von salpetersaurem Kupferoxyd auf Chlorkalklösung bereiten, so ist recht wohl erklärlich, dass das fragliche, frisch bereitete und versandte Ozonwasser bei Zusatz jodkaliumhaltiger Stärkelösung aufs Tiefste gebläut wird. Diese Blaufärbung rührt aber nach des Vf's. Untersuchungen nicht von einer Anwesenheit von Ozon her, sondern erfolgt einzig und allein nur durch die freie, in diesem Wasser enthaltene salpetrige Salpetersäure (Untersalpetersäure). Versetzt man das Berliner sog Ozonwasser, welches, beiläufig bemerkt, ziemlich stark sauer reagirt und beim Oeffnen der Flasche deutlich den Geruch nach salpetriger Säure zu erkennen giebt, mit einem Tropfen chemisch reiner Aetzkalilauge, dampft ab, so lässt sich in dem Rückstande ganz zweifellos Salpeter sowohl auf chemischem wie auf mikroskopischem Wege unter Mitanwendung von polarisirtem Lichte nachweisen. Dass man nun mit einem solchen, salpetrige Säure und Untersalpetersäure enthaltenden, irrthümlich für Ozonwasser gehaltenen Fluidum diejenigen Heilwirkungen soll erzielen können, deren Lender in der Brochüre „der Giftstoff und der Arzneikörper der Luft" erwähnt, erscheint räthselhaft. Die ganze Ozonwassergeschichte basirt sicherlich auf ganz falschen Prämissen. **Böttger** untersuchte später eine andere Sendung *Ozonwasser* und sagt davon: „Das Wasser dieser Flaschen färbte sich bei Zusatz von jodkaliumhaltigem Kleister tief blau. Ein in den Kork eingeklemmter, schwach benetzter blauer Lackmuspapierstreifen in die obere, unterhalb des Korkes eingeschlossene Luftschicht eingehängt, erschien in ganz kurzer Zeit geröthet (man hätte vermuthen sollen, dass er bei Vorhandensein von Ozon gebleicht, resp. entfärbt worden), eine gleiche Röthung eines blauen Lackmuspapierstreifens trat ein bei directer Benetzung mit dem fraglichen Wasser. Der Geruch einer frisch geöffneten Ozonwasserflasche verrieth unverkennbar das Vorhandensein von salpetriger Säure. Versetzt man circa 100 Grm. des Wassers mit einem einzigen Tropfen chemisch reiner Kalilauge und dampft bis auf wenige Tropfen ein, so erhält man bei Betrachtung des Rückstandes eines einzigen Tropfens auf einem Plangläschen mit dem Polarisations-Mikroskope wohlausgebildete Salpeterkrystalle. Da nun die genannte Firma ihre Ozonsauerstoffgasbereitung geheim hält, so ist natürlich nicht mit Gewissheit auszusagen, aus welcher Quelle die salpetrige, resp. Untersalpetersäure und schliesslich die Salpetersäure in ihrem sog. Ozonwasser stammt. Ich entsinne mich nicht, dass mein verstorbener Freund Schönbein bei Angabe der Eigenschaften des Ozons jemals von einem Wasser gesprochen habe, welches eine Ozonreaction gegeben. Ozon wäre sicherlich auch schon im Gewitterregen entdeckt und nachgewiesen worden, wenn Wasser überhaupt ein Absorptionsmittel für Ozon abgäbe, aber meines Wissens hat man bis jetzt nur salpetrigsaures und salpetersaures Ammoniak und hin und wieder auch Wasserstoffsuperoxyd darin nachweisen können." — Darauf bemerkt Vf. Folgendes: „Hiernach also enthält das sogen. Ozonwasser von Krebs und Kroll nicht Ozon, sondern Untersalpetersäure; diese verursacht den Geruch und Geschmack, diese erzielt das staunenerregende Verhalten, dass das Wasser Geruch, Geschmack u. Reaction behält, selbst wenn man es 3—6 Tage offen stehen

lässt. Man trinkt nun aber das angebliche Ozonwasser nicht nur, sondern, was am schlimmsten ist, man lässt durch dasselbe atmosphärische Luft oder Sauerstoff hindurchathmen, welche Massen von Gas aus dem Wasser aufnehmen, wie man am Geruch und Geschmack unzweifelhaft wahrnimmt. Ich selbst empfand, wie oben angegeben, nach diesen Inhalationen nicht Allgemeinwirkungen, aber sehr üble lokale, was nun erklärt ist: die Kranken athmen nicht Ozon, sondern Untersalpetersäure. Man braucht dies wohl nur zu wissen, um wegen der Gefährlichkeit dieser Athmungen vor denselben zu warnen. Es ist mir unzweifelhaft, dass eine Selbsttäuschung der Firma Krebs und Kroll vorliegt, aber so rächt sich die Geheimnisskrämerei in wissenschaftlichen Dingen. Wir können nunmehr durch die Methode der Ozonentwicklung von K. und K. einen Strich ziehen, ich habe dieselbe jedoch absichtlich ausführlich erörtert, weil sie durch ihren Irrthum lehrreich ist." (Pharm. Centralh. **13**. 114.)

E. v. Gorup-Besanez, *Ozonreactionen* der Luft in der Nähe der Gradirhäuser. Vf. hat über diesen Gegenstand Versuche angestellt und ist zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Bei hoch gesteigerter Wasserverdunstung, wie sie z. B. an den Gradirhäusern stattfindet, entsteht ein Körper, der Jodkalium unter Freiwerden von Jod zersetzt und Thalliumoxydul in Oxyd verwandelt. 2. Ein solcher Körper ist in der Luft überhaupt, jedoch in geringer Menge enthalten. 3. Ammoniak vermag weder aus Jodkalium Jod frei zu machen, selbst nicht unter Mitwirkung von Kohlensäure, noch Thalliumoxydul in Thalliumoxyd zu verwandeln. 4. Freie Salpetrigsäure scheint in der Luft nur ausnahmsweise vorzukommen. Gegen die Annahme, dass sie sich etwa in den angestellten Experimenten in Folge der gesteigerten Verdunstung gebildet habe, spricht, abgesehen davon, dass Schönbein bei der Wasserverdunstung wohl die Bildung von Ammonnitrat, nicht aber freier Salpetrigsäure beobachtete, der Umstand, dass empfindliches Lackmuspapier nicht geröthet, sondern völlig ausgebleicht wurde. Da ferner freie salpetrige Säure Thalliumoxydul nicht in Oxyd zu verwandeln vermag, in den ausgeführten Versuchen aber Thalliumpapier gebräunt, resp. durch Guajaktinktur gebläut wurde, so konnte die Bläuung der Jodkaliumstärkepapiere jedenfalls nicht durch salpetrige Säure allein, sie musste auch durch einen Körper hervorgerufen sein, welcher Thalliumoxydul in Oxyd verwandelt. Dieser Körper konnte aber auch nicht Wasserstoffsuperoxyd sein, da nach Schönbein's Versuchen durch Thalliumoxyd gebräuntes Papier sich bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd ziemlich rasch ausbleicht, was Vf. auch durch Versuch bestätigen konnte. 5. Unter den Versuchsverhältnisssen konnte der das Thalliumpapier bräunende und besonders im Bereiche der Verdunstungssphäre stärker bräunende Körper nur Ozon sein, welches, selbst wenn man die Möglichkeit der Bildung freier Salpetrigsäure noch festhalten wollte, während der Verdunstung jedenfalls in einer die Salpetrigsäure überwiegenden Menge gebildet sein musste, da sonst die Wirkung auf Thalliumpapier völlig ausgeblieben wäre. 6. Da nach Andrew's Versuchen nicht zu bezweifeln ist, dass der unter gewöhnlichen Verhältnissen in der Atmosphäre enthaltene, Jodkaliumstärke bläuende Körper Ozon ist, so folgt aus den beschriebenen Versuchen, dass bei der Verdunstung des Wassers der Bildung von Ammonnitrit eine Bildung von Ozon parallel gehe, die sich um so energischer gestaltet, je reichlicher die Verdunstung erfolgt, dass ferner die reichlichere Ozonbildung an den Gradirhäusern wohl kaum auf eine specifische, nur dort wirksame Ursache zurückzuführen, vielmehr eine allgemeine, die Verdunstung begleitende Erscheinung sei. — Es scheinen Wasserstoffsuperoxyd, Ammonnitrit und Ozon in der Atmosphäre eine engverbundene Trias darzustellen, wie auch schon Struve behauptet hat, dass, wenn einer dieser Körper in der Luft nachzuweisen sei, auch die beiden anderen darin aufzufinden sein müssen. — Thalliumpapier stellte sich Vf. nach Huizinga's Angabe dar. Streifen besten schwedischen Fliesspapieres tränkte er mit einer frisch bereiteten, durch Fällung von Thalliumoxydulsulphat mit Barytwasser dargestellten 10 procentigen Lösung von Thalliumoxydulhydrat, so dass jeder □C. des Papieres etwa 0,001 Grm. Oxydul enthielt und trocknete sie dann schnell. Eine Bräunung dieses Papieres ist nach Schönbein's und Lamy's Erfahrungen nur dann für die Gegenwart des Ozons beweisend, wenn das der Luft exponirt gewesene Papier durch Guajaktinktur blau gefärbt wird, denn das Thalliumpapier darf z. B. noch nicht gebräunt erscheinen und kann bereits doch so viel Thalliumoxyd enthalten, dass die Blaufärbung durch die Guajaktinktur stattfindet. Da Thalliumoxyd durch Salpetrigsäure und Untersalpetersäure reducirt wird, so muss neben Ozon vorhandene Salpetrigsäure die Ozonwirkung auf das Thalliumpapier schwächen oder aufheben. Huizinga bemerkt daher mit Recht, dass aus dem Farbiosbleiben der Thalliumpapiere an der Luft durchaus kein sicherer Beweis für die Abwesenheit des Ozons zu folgen sei und eine Färbung möglicher Weise das Resultat der Differenz zwischen der Salpetrigsäure und dem vorwaltenden Ozon sein könne. (Ann. Chem. Pharm. **161**. 232.)

A. Merget empfiehlt zur Beseitigung des *schädlichen Einflusses des Quecksilberdampfes* auf die Arbeiter in den Spiegelbelegereien *Chlorkalk*. Man braucht nur sehr geringe Mengen von Chlorkalk in einem mit Queksilberdämpfen inficirten Zimmer zu verbreiten, damit letztere in Folge ihrer Verbindung mit dem Chlor verschwinden, welches sie in Kalomel überführt. Dieser Kalomel, welcher vollkommen unschädlich ist, wenn er in kleinen

Dosen durch die Verdauungswege absorbirt wird, wäre vielleicht ziemlich nachtheilig, wenn er im Zustande eines unfühlbaren Pulvers durch die Athmungswege in den menschlichen Körper gelangen würde; über diese wichtige Frage können nur Versuche entscheiden. Dies hindert aber nicht, schon jetzt die oben bezeichneten Eigenschaften des Chlors zu benutzen, um die Quecksilberarbeiter einigen der Vergiftungsursachen zu entziehen. Bekanntlich ist bei diesen Arbeitern die Haut aller Körpertheile, besonders aber die der Hände, stark mit Quecksilber imprägnirt; nun hat Vf. constatirt, dass dieses Metall nach wiederholten Waschungen mit blossem Wasser noch zurückbleibt, während es durch Waschungen mit schwach chlorhaltigem Wasser schnell beseitigt wird; letzteres sollte man daher ausschliesslich in den Spiegelbelegereien zum Reinigen des Körpers anwenden. Was die Kleider betrifft, so sollten die im Atelier benutzten niemals ausserhalb desselben getragen werden, weil sie ebenfalls innig mit Quecksilber durchdrungen sind, und während der Ruhezeiten sollte man sie gesund machen, indem man sie schwachen Chlorräucherungen aussetzt. (Polyt. Journ. **204**. 51.)

J. Jobst, *Gewinnung von Opium in Württemberg.* (Pol. Journ. **204**. 79.)

7. Analytische Chemie.

Koster, Bequeme *Bestimmung des Cyanwasserstoffgehaltes im Bittermandelwasser.* (Pharm. Centralh. **13**. 106.)

Chandler hat Wasser aus der Newyorker *Wasserleitung*, welches durch Bleiröhren geflossen war, untersucht und in vielen Fällen *Blei* nachgewiesen. Er spricht sich daher entschieden gegen die Zulassung bleierner Wasserleitungsröhren aus und empfiehlt die neuerdings aufgekommenen Bleiröhren mit innerem Zinnmantel. (D. Ind.-Ztg. 1872. 153.)

F. A. Cairns, Ueber Elliott's Methode zur *Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes in Knochenkohle, Graphit, Anthracit etc.* Die lange Zeit fortgesetzte Anwendung von Elliott's Modification des Ullgren'schen Verfahren zur Bestimmung des Gesammt-Kohlenstoffgehaltes in Roheisen u. Stahl (Fresenius' Anleitung zur quantitativen Analyse, 5. Aufl. S. 820) führte den Vf. auf die Anwendung dieser Methode zur Bestimmung des als Graphit im Roheisen enthaltenen Kohlenstoffes und dann zur Bestimmung des Kohlenstoffes in Knochenkohle, Anthracit und bituminösen Kohlen, durch directe Oxydirung mit Chromsäure u. Schwefelsäure in Elliott's Apparat. Die Vortheile dieser Methode in Hinsicht auf Zeitersparniss, leichte Ausführbarkeit und Sauberkeit treten bei allen Anwendungen derselben entschieden hervor. In Bezug auf Genauigkeit steht sie keiner anderen Methode nach. Hinsichtlich der Manipulationen bei seinem Verfahren hat Elliott einen beachtenswerthen Punkt unberührt gelassen, nämlich die schliessliche Wägung des Absorptionsrohres. Sollte nämlich dasselbe vorher längere Zeit unbenutzt gewesen sein, so darf es nach der Operation erst gewogen werden, nachdem es einige Stunden mit verschlossenen Enden stehen geblieben ist, um vollständig erkalten zu können. Die Vernachlässigung dieser Vorsichtsmaassregel kann einen Fehler von 1—2 Zehnteln eines Procentes veranlassen. Es hat sich auch als empfehlenswerth erwiesen, beim Beginne einer Operation einen Aspirator anzuwenden, um einen möglichen Verlust an Kohlensäure, durch die Kautschukverbindungen, in Folge des bei rascher Gasentwicklung verursachten grossen Druckes zu vermeiden. Das Elliott'sche Verfahren ist hinsichtlich seiner Anwendung zur Bestimmung des Gesammt-Kohlenstoffes im Eisen u. Stahl von Anderen bereits gründlich geprüft worden. Um seine Genauigkeit in Bezug auf Graphit zu erproben, hat Vf. von einem Roheisen drei gleiche Gewichtsmengen nach der gewöhnlichen Methode und in genau derselben Weise behandelt, um den Graphit abzuscheiden. Ferner hat er zwei Proben Knochenkohle geprüft sowohl durch Verbrennen in Sauerstoff als auch durch Oxydiren in Chromsäure, und endlich wurden Versuche mit Anthracit und bituminöser Steinkohle ausgeführt. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Substanz	Gew. in Grm.	Methode	Gebrauchte Zeit	Procente Kohlenstoff
Graphit	—	1. Chromsäuremethode	5 Stunden	1,500
"	—	2. Verbrennung in Sauerstoff	5 "	1,500
"	—	3. Chromsäuremethode	5 "	1,493
Knochenkohle	1,100	1. Verbrennung in Sauerstoff	3 "	8,290
	0,500	1. Chromsäuremethode	1 "	8,200
"	1,100	2. Verbrennung in Sauerstoff	3 "	10,250
	0,500	2. Chromsäuremethode	1 "	10,280
Anthracit	0,300	Verbrennung in Sauerstoff	4 "	91,720
	0,100	Chromsäuremethode	2 "	91,680
				91,780
Bituminöse Steinkohle	0,200	Verbrennung in Sauerstoff	4	81,290 82,010 83,640 82,340
	0,100	Chromsäuremethode	"	83,740

(Amer. Chemist; Polyt. Journ. **203**. 470.)

Oscar Zenoffsky, Die quantitative Bestimmung des *Alkaloidgehaltes der Ipecacuanha, des Aconitum, der Nicotiana* und *des Conium*, eine von der medicinischen Facultät in Dorpat mit der silbernen Suworowmedaille gekrönte Preisschrift. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **11**. 43.)

8. Technische Chemie.

Alkalien, Salze, Glas.

Theophil Engelbach, Zur Geschichte *der Wiedergewinnung des Schwefels aus Sodarückständen*, eine Erwiderung gegen L. Mond (C.-Bl. 1871. 807) in Bezug auf Prioritätsstreitigkeiten. (Polyt. Journ. **203**. 473.)

Herm. Vohl, Neue Darstellungsweise *sehr hochgrädiger (concentrirter) Superphosphate aus dem Mejillones-Guano*. Die Methode beruht auf der Aufschliessung des Mejillones-Guano's mit verdünnter Phosphorsäure, wodurch man beliebig 1 oder 2 Mol. Kalk gesättigt und so das basisch-phosphorsaure Salz in ein neutrales und schliesslich in ein saures Salz verwandelt, resp. Mischungen dieser beiden Salze herstellt. Um ein conc. Superphosphat mit 44—45 p. c. leicht assimilirbarer Phosphorsäure zu erhalten, werden 100 Gewichtstheile lufttrockenen Mejillones-Guano's mit 60 Gwthln. Schwefelsäurehydrat zersetzt und die erhaltene wässrige rohe Phosphorsäure wird mit 200 Gewthln. lufttrockenen Mejillones-Guanos innig gemischt und wenn nöthig in bleiernen Pfannen, welche durch die abziehende Feuerluft des Dampfkessels in Sandbädern erwärmt werden, unter beständigem Umkrücken getrocknet. Soll das conc. Superphosphat 51—52 p. c. leicht assimilirbarer Phosphorsäure enthalten, so darf man mit der erhaltenen wässrigen Phosphorsäure nur 100 Gwthl. lufttrockenen Guano's mischen. In letzterem Falle zieht das Superphosphat gern Feuchtigkeit an, und kann nur in Fässern versendet werden. Die Darstellung dieser hochgrädigen gypsfreien conc. Superphosphate eignet sich nur für grössere Düngerfabriken, welche Dampfkraft in reichlicher Menge zur Verfügung haben. Die bei der Säuredarstellung abfallende Gypsmasse giebt einen vortrefflichen Streudünger für Klee- und Wiesendüngung ab. (Pol. J. **203**. 491.)

Werner. *Glassätze* und Einfluss derselben auf die Beschaffenheit des Glases. (Polyt. Notitzbl. **27**. 105.)

Metallurgie.

Hohofen und *Winderhitzungsapparat* zu Kallán in Siebenbürgen. (B. und Hüttenm.-Z. **31**. 129.)

Winderhitzungsapparat *zu Chisnovoda in Ungarn*. (B.- und Hüttenm.-Z. **31**. 130.)

Danks' *rotirender Puddelofen nebst Luppenquetschen*. (B.- und Hüttenm.-Z. **31**. 130.)

Rhonitzer *Treppen-Eisenerzröstöfen*. (B.- u. Hüttenm.-Z. **31**. 130.)

L. Gruner, Ueber die Verwendung des *gebrannten Kalkes* als Zuschlag beim *Hohofenbetriebe*. (Pol. J. **204**. 39.)

Conr. Blömeke, Skizzen aus *Blei- und Blendeaufbereitungen*. (B.- u. Hüttenm.-Z. **31**. 136.)

Ausscheidung des *Silbers vom Blei*. Auch in Amerika, namentlich auf den Schmelzwerken zu White Pine bedient man sich des 1829 von Pattinson entdeckten Verfahrens der Anreicherung des Silbers im Blei. Die Anreicherung kann bis dahin verfolgt werden, wo

das Blei etwa $2^1/_4$% Silber enthält, wonach beide krystallisiren und die Flüssigkeit denselben Gehalt dieses Metalles zeigt. Es giebt zwei Systeme, wovon das sog. hohe System bei dem reicheren und weniger reinen Blei angewandt wird, wobei eine grössere Anzahl Pfannen (bis zu 15) erforderlich ist; während das sog. niedrige System nur bei dem ärmeren oder reineren Blei in Anwendung kommt, welches nur 3 Pfannen fordert. Nach den Umständen sind zwar Aenderungen zulässig, aber die Erfahrung hat gezeigt, dass je grösser die behandelte Bleimasse ist, innerhalb vernünftiger Grenzen, je besser gestaltet sich der Process. Die gewöhnlich im Gebrauch stehenden Pfannen sind von Gusseisen, von etwa 7 Fuss Durchmesser und 3 Fuss Tiefe. Es ist ein Missgriff, sie zu dick zu machen, da dies keinen guten Einfluss auf die Krystallisation hat und ihre Dauer nicht dadurch erhöht wird. Eine Eisenstärke von $1^1/_4$ Zoll am Boden und 1 Zoll am Rande ist hinreichend. Da das Gewicht des Bleies Ausbiegungen veranlassen könnte, so stützt ein Mauerpfeiler den Boden der Pfanne. Selbst ein gutes Gefäss ist durch die wechselnde Ausdehnung und Zusammenziehung des Eisens gefährdet, indem sich feine Risse bilden, welche endlich das Blei durchsickern lassen. Die Dauer für den Gebrauch einer Pfanne ist sehr verschieden und hängt nicht allein von der Ausdehnung des Gebrauches, sondern auch von der Behandlung des Feuers ab. Man nennt allgemein den Kessel gut, wenn er 250—300 Krystallisationen aushält, ehe er Blei durchlässt, und öfters wird er dann noch zu 100 folgenden Processen gebraucht. (Sc. Press. **21**. Nr. 6; B.- u. Hüttenm.-Z. **31**. 131.)

Rud. Böttger erinnert daran, dass er die Anwendung des *schwefelsauren Nickeloxydul-Ammoniaks zum Vernickeln der Metalle* auf galvanischem Wege bereits vor 30 Jahren (J. prakt. Chem. **30**. 267) empfohlen habe und reproducirt diesen Aufsatz. (Polyt. Notizbl. **27**. 97.)

Färberei, Photographie.

Ferd. Springmühl, Versuche über den *Echtheitsgrad der Theerfarbstoffe*. (Musterz. **21**. 104.)

Ferd. Springmühl macht zum Beweise, dass das *Beschweren der Seide mit pikrinsaurem Blei* wirklich vorkommt, die Mittheilung, dass ihm ein im prächtigsten Jodgrün gefärbtes Stück Seide vorliege, welches zuerst mit Pikrinsäure und Blei behandelt und dann in die Jodgrünflotte gebracht worden war. Dieses Färben mit Jodgrün und pikrinsaurem Blei ist jedoch, wie sich Vf. erst neuerlich überzeugt hat, nicht neu, sondern schon im Jahre 1870 in der Musterztg. angeführt und Reimann hätte deshalb schon damals seine Entgegnung anbringen müssen. (Musterztg. **21**. 107.)

Oidtmann, Ueber *Pyrophotographie*. (Pol. J. **203**. 489.)

J. Schnauss, Prüfung verschiedener *Trockenmethoden*. (Phot. Arch. **13**. 49.)

Nahrungsmittel, Brennstoffe, Verschiedenes.

Meyer hat verschiedene *Bordeaux-Weine* untersucht und darin phosphorsauren Kalk gefunden (C.-Bl. 1872. 153). Wenn er nun hiernach auch nicht behaupten will, dass die Bordeaux-Weine eigentlich Obstweine und gar keine Traubenweine seinen, so meint er doch, dass mit diesen nicht Alles richtig sei; ein glaubwürdiger Droguenhändler habe ihm mitgetheilt, dass er in einem Fasse Bordeaux-Weines ein grosses Stück Campecheholz gefunden habe. (Pharm. Centralh. **13**. 116.)

Beringer theilt in Bezug auf die *Ursachen der Mehlexplosionen* in Mühlen die Beobachtung mit, dass Mehl, welches man im Wasserbade auf 30° C. erhitzt hat, im Lichte wie Lykopodium verpufft. Wahrscheinlich geschehen also die Explosionen in Mühlen dadurch, dass sich das Mehl beim raschen Gange der Mahlgänge erhitzt, und wenn zufällig ein Funke durch die Reibung der harten Steine entsteht, die Entzündung und Explosion des Mehles herbeigeführt wird. (Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbfl. in Preussen, 1871. 260. Polyt. J. **204**. 78.)

A. Habets, Ueber *Agglomeration der Brennstoffe*. (B.- u. Hüttenm.-Z. **31**. 140.)

Einige Erfahrungen über die *Anwendung des Dynamits*. (Oesterr. Zeitschr. **20**. 100. 107.)

Zaengerle, Anwendung der *Mineralöle zum Reinigen der Wäsche*. (D. Ind.-Z. 1872. 134.)

Herm. Vohl, Ueber die *Kali- oder Schmierseifen*, ihre Verfälschungen, und die daraus beim Gebrauch entstehenden Nachtheile. Von 39 untersuchten Seifen waren nur 8 unverfälscht. Die übrigen waren verfälscht mit Wasserglas, Kartoffelmehl, Kartoffelmehl und Wasserglas, oder Kartoffelmehl, Wasserglas und Infusorienerde. (Pol. J. **204**. 53.)

H. Vohl, Prüfung der *Schmierseifen* auf ihre Reinheit und quantitative Bestimmung der vorkommenden Verfälschungen. (Pol. J. **204**. 61.)

Ueber die Schwankungen im Wasser-, Fett- und Stickstoffgehalte des Fleisches,

von

Dr. P. Petersen.

Es sind in jüngster Zeit von verschiedenen Seiten Einwürfe gemacht worden gegen die Zulässigkeit der Annahme von Voit, dass der Stickstoffgehalt des frischen Fleisches nur zwischen engen Grenzen schwanke, dass man ferner, ohne einen erheblichen Fehler zu begehen, bei Untersuchungen über den Stoffwechsel auf 100 Grm. Fleisch 3,4 Grm Stickstoff in Rechnung bringen könne. So behauptet Seegen (Wien. Anz. 1870. 230), gestützt auf Analysen von Toldt und Nowak, die im Laboratorium von Schneider ausgeführt wurden, dass der Stickstoffgehalt des Fleisches stets mehr als 3,4 p. c. betrage. Schenk (Wien. Sitzungsber. II. Abth. Jan.-Heft 1870) kommt bei seinen Untersuchungen über die Stickstoffgrösse des Fleisches zu dem Resultate, dass man überhaupt auf eine einigermaassen genaue Zahl für dieselbe Verzicht leisten müsse. In Anbetracht der Wichtigkeit, welche die Stickstofffrage für alle Forschungen auf dem Gebiete des Stoffwechsels hat, unternahm es der Vf. auf Veranlassung von Stohmann, das Fleich verschiedener Thiere einer näheren Prüfung zu unterziehen, um einen möglichst weiten Ueberblick über die Schwankungen im Stickstoffgehalte und über die Ursachen, welche dieselben hervorrufen, zu gewinnen. Die Stickstoffgrösse des Fleisches ist aber, wenn man von dem Aschengehalte, der nach Voit (Zeitschr. für Biologie. I. 100) bei verschiedenen Fleischarten nur wenig variirt, absieht, abhängig von dem Wasser- und Fettgehalt und angeblich von dem vermehrten oder verminderten Auftreten von Bindegewebe und elastischem Gewebe in demselben, die nach Schenk's Beobachtungen einen bedeutend grösseren procentischen Stickstoffgehalt als das Fleisch haben sollen. Es mussten also diese drei Factoren, welche die Grenzen, zwischen denen sich der Stickstoffgehalt bewegt, wesentlich zu modificiren vermögen, mit in den Kreis der Untersuchungen gezogen werden.

Als Material für die Untersuchungen diente das Fleisch vom Pferde, Ochsen, Hammel, vom Kalbe und Schweine, und zwar jedesmal von zwei Individuen. Die Proben wurden bei jedem einzelnen Thiere zwei Körpertheilen, dem Vorder- und Hinterschenkel, sofort nach dem Schlachten entnommen und in mit Glasstöpseln versehenen Flaschen transportirt, so dass sie in der Regel noch warm zur Untersuchung kamen. Auf diese Weise wurde dem Verdunsten von Wasser so weit wie möglich vorgebeugt. Das Fleisch wurde dann mit Messer und Scheere sorgfältig von Fett und Sehnen befreit, in dünne Scheiben geschnitten, auf Tellern ausgebreitet, rasch gewogen, im Trockenschrank bei einer Temperatur von circa 70° C. lufttrocken gemacht und wieder gewogen. Nach dem Pulvern bestimmte man in kleinen Proben der lufttrockenen Masse den Gehalt an Trockensubstanz. In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Wasserbestimmungen, jedoch nur mit Angabe des verwendeten frischen Fleisches und der diesem entsprechenden Trockensubstanz aufgeführt.

I.

Fleisch vom	Körpertheil, dem das Fleisch entnommen	Frisches Fleisch in Grammen	Entsprech. Trockensubstanz	Procentgehalt an festen Substanzen	Procentgehalt an Wasser
Rinde A	Vorderschenkel (a)	120,30	27,40	22,78	77,22
	Hinterschenkel (b)	127,71	30,97	24,25	75,75
Rinde B	a	65,44	14,29	21,84	78,16
	b	82,66	20,49	24,79	75,21
Schweine A	a	73,50	18,46	25,11	74,89
	b	83,87	21,81	26,01	73,99
Schweine B	a	80,13	19,12	23,86	76,14
	b	89,05	25,00	28,07	71,93

Fleisch vom	Körpertheil, dem das Fleisch entnommen	Frisches Fleisch in Grammen	Entsprech. Trockensubstanz	Procentgehalt an festen Substanzen	Procentgehalt an Wasser
Hammel A	a	92,67	22,04	23,78	76,22
	b	97,13	22,65	23,32	76,68
Hammel B	a	80,50	18,69	23,22	76,78
	b	90,80	20,90	23,02	76,98
Kalbe A	a	69,39	14,37	20,71	79,29
	b	83,14	18,42	22,15	77,85
Kalbe B	a	111,73	23,30	20,81	79,19
	b	103,06	21,59	20,95	79,05
Pferde A	a	172,43	45,61	26,45	73,55
	b	165,55	44,35	26,79	73,21
Pferde B	a	99,72	23,90	23,97	76,03
	b	92,43	22,20	24,02	75,98

Der Wassergehalt des Fleisches verschiedener Thierarten differirt nach diesen zwanzig Bestimmungen um 7,36 p. c. Das Kalbfleisch (79,29 p. c. Wasser) giebt die geringste, das Schweinefleisch (71,93 p. c.), das selbst bei mageren Thieren mehr oder minder mit Fett durchwachsen ist, die grösste Menge Trockensubstanz. Aus den Analysen resultirt ein mittlerer Wassergehalt von 76,20 p. c., der mit dem von Voit gefundenen (75,9 resp. 75,67 p. c.) annähernd übereinstimmt. Dass jene Zahl etwas grösser ist, kann nicht Wunder nehmen, da nicht bekannt ist, dass Voit das Fleisch so junger Thiere, wie der Vf. es zum Theil (z. B. im Kalbfleische) anwandte, der Untersuchung unterworfen hat; namentlich ist dabei aber wohl zu berücksichtigen, dass man es hier mit absolut frischem Fleische zu thun hat, während Voit das Kauffleisch des Fleischerladens untersuchte, welches durch Verdunstung wasserärmer geworden ist. Von der von Grouven (Physiol.-chem. Fütterungsversuche. 1864. 88.) aus zwölf Analysen erhaltenen Mittelzahl (74,7 p. c. Wasser) weicht die obige nicht unbedeutend ab, was nur darin seinen Grund haben kann, dass derselbe auch das Fleisch einiger fetter Thiere zu seinen Bestimmungen nahm.

In dem lufttrockenen Fleische wurde der Stickstoffgehalt nach der Will-Varrentrapp'schen Methode ermittelt. Die Resulate der Analysen, auf wasserfreie und frische Substanz berechnet, sind folgende.

II.

Fleisch vom	Körpertheil, dem das Fleisch entnommen	Trockensubstanz in Grammen	Entsprech. frische Substanz	Liefert Stickstoff	Procentgehalt an Stickstoff in frischer Substanz	Procentgehalt an Stickstoff in trockner Substanz
Rinde A	Vorderschenkel	0,4183	1,8367	0,06152	3,35	14,71*
		0,6118	2,6861	0,09019	3,36	14,74
	Hinterschenkel	0,5886	2,4271	0,07867	3,24	13,37
		0,4881	2,0128	0,06528	3,24	13,37
Rinde B	Vorderschenkel (a)	0,6736	3,0848	0,09981	3,24	14,82
		0,6883	3,1522	0,10153	3,22	14,75
	Hinterschenkel (b)	0,6095	2,4583	0,08217	3,34	13,48
		0,6998	2,8225	0,09491	3,36	13,56

*Die durch Klammern zusammengezogenen Zahlen beziehen sich auf controlirende Bestimmungen derselben Substanz.

Fleisch vom	Körpertheil, dem das Fleisch entnommen	Trockensubstanz in Grammen	Entsprech. frische Substanz	Liefert Stickstoff	Procentgehalt an Stickstoff in	
					frischer Substanz	trockner Substanz
Schweine A	a	0,5186	2,0654	0,06880	3,33	13,27
		0,6448	2,5682	0,08525	3,32	13,22
	b	0,5123	1,9696	0,06269	3,18	12,24
		0,6015	1,3133	0,07374	3,19	12,26
Schweine B	a	0,5873	2,4612	0,07678	3,12	13,07
		0,5821	2,4393	0,07654	3,14	13,06
	b	0,7248	2,5822	0,08609	3,33	11,88
		0,5639	2,0092	0,06747	3,36	11,96
Hammel A	a	0,6374	2,6808	0,08612	3,21	13,51
		0,5668	2,3838	0,07648	3,21	13,49
	b	0,5809	2,4908	0,08109	3,22	13,80
		0,5966	2,5581	0,08241	3,22	13,81
Hammel B	a	0,5368	2,3123	0,07016	3,03	13,07
		0,5527	2,3804	0,07263	3,05	13,14
	b	0,5878	2,5539	0,07930	3,11	13,49
		0,6475	2,8133	0,08770	3,12	13,54
Kalbe A	a	0,5113	2,4685	0,07584	3,07	14,81
		0,6518	3,1464	0,09708	3,08	14,88
	b	0,6208	2,8021	0,09338	3,33	15,03
		0,6175	2,7872	0,09289	3,33	15,03
Kalbe B	a	0,6226	2,9912	0,09344	3,12	15,01
		0,5437	2,6123	0,08193	3,14	15,07
	b	0,7085	3,3814	0,10716	3,17	15,12
		0,6801	3,2459	0,10275	3,17	15,11
Pferde A	a	0,5177	1,9576	0,06927	3,54	13,38
		0,5501	2,0801	0,07374	3,55	13,40
	b	0,5535	2,0660	0,07515	3,64	13,58
		0,6753	2,5205	0,09136	3,62	13,53
Pferde B	a	0,7493	3,1255	0,10794	3,45	14,41
		0,7427	3,0981	0,10705	3,46	14,41
	b	0,7219	3,0051	0,09854	3,28	13,65
		0,7653	3,1854	0,10458	3,28	13,67

Der procentische Stickstoffgehalt, auf Trockensubstanz berechnet, liegt nach dieser Tabelle zwischen 11,88 und 15,07, auf frisches Fleisch reducirt zwischen 3,03 und 3,64. Nimmt man zu jenen Zahlen der Tabelle noch die Stickstoffbestimmungen hinzu, welche an der Versuchsstation in Halle im Sommer 1868 im Ziegen- und Pferdefleische gemacht wurden*, so ergiebt sich ein durchschnittlicher Stickstoffgehalt von 3,27 p. c. im frischen, von 13,79 p. c. im trocknen Fleisch. Die Durchschnittszahl für die Stickstoffgrösse des frischen Fleisches fällt nach diesen Bestimmungen um 0,13 p. c. niedriger aus, als die von Voit angenommene Zahl 3,4 p. c. was Vf.

* F. Stohmann. Ueber die Ernährungsvorgänge des milchproducirenden Thieres. 2. Arbeit: bei stickstoffarmem Futter. Zeitschrift f. Biologie. Bd. VI. Heft II. p. 239.

	Ziege	Lamm	Pferd A	Pferd B
Stickstoff im trocknen Fleisch	13,91	14,56	13,1	13,6
„ „ frischen Fleisch	3,33	3,32	3,4	3,4.

einfach dadurch erklärt, dass die Untersuchungen desselben, so weit aus den Angaben hervorgeht, nur auf Hunde- und Rindfleisch sich erstrecken, während die Zahlen obiger Tabelle von sechs verschiedenen Fleischarten (mit Hinzuziehung des Ziegenfleisches) berühren, von denen sich Kalbfleisch (*B*) und Hammelfleisch (*B*) durch einen verhältnissmässig niedrigen Stickstoffgehalt anzeichnen.

Für die einzelnen Fleischarten ergeben sich folgende Mittelzahlen:

Rindfleisch	3,29	p. c. N.
Schweinefleisch	3,25	„ „
Hammelfleisch	3,15	„ „
Kalbfleisch	3,18	„ „
Pferdefleisch	3,48	„ „

Seegen führt in einer vorläufigen Mittheilung einer grösseren Arbeit über die Ausscheidungswege des Stickstoffs der im Körper zersetzten Albuminate an (a. a. O.), dass die Verbrennung mit Natronkalk nicht im Stande sei, allen Stickstoff des Fleisches in Ammoniak überzuführen, wie sich durch Analysen von Toldt und Nowak* herausgestellt habe. Darnach müssten alle bisher gemachten Angaben über die Stickstoffgrösse des Fleisches, die wohl zum grössten Theil auf der Methode von Will und Varrentrapp basiren, — also auch vorstehende — zu niedrig sein.

Um die Richtigkeit jener Behauptung zu prüfen, wurden in jeder der beiden Proben vom Rindfleisch *A*, in denen der Stickstoff bereits durch Ueberführung in Ammoniak ermittelt war, Doppelbestimmungen des ersten nach der Methode von Dumas gemacht. Die Resultate derselben folgen in nachstehender Tabelle, in welcher der Uebersicht wegen auch die nach der Will-Varrentrapp'schen Methode in denselben Fleischproben ausgeführten Analysen noch einmal angeführt sind.

III.

Methode nach	Körpertheil, dem das Fleisch entnommen	Trockensubstanz in Grammen	Entsprech. frische Substanz	Liefert Stickstoff	Procentgehalt an Stickstoff in frischer Substanz	Procentgehalt an Stickstoff in trockner Substanz
Will und Varrentrapp	Rind *A* Vorderschenkel	0,4183	1,8367	0,06152	3,35	14,71
		0,6118	2,6861	0,09019	3,36	14,74
Dumas		0,7397	3,2476	0,11068	3,41	14,96
		0,7298	3,2044	0,10741	3,35	14,72
Will und Varrentrapp	Hinterschenkel	0,5886	2,4271	0,07867	3,24	13,37
		0,4881	2,0128	0,06528	3,24	13,37
Dumas		0,7112	2,9327	0,09650	3,29	13,57
		0,6225	2,5671	0,08483	3,30	13,63

Dass die auf gasvolumetrischem Wege ermittelten Zahlen in drei Fällen wenigstens um ein Geringes höher ausfallen, als die auf die andere Art erhaltenen, kann nicht auffallend sein, da die Methode von Dumas bekanntlich in der Regel zu hohe (um 0,2 bis 0,5 p. c.) (Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse. 5. Aufl. 598) Resultate giebt. Der Unterschied zwischen den Ergebnissen beider Bestimmungsweisen ist aber, namentlich auf frisches Fleisch bezogen, so unbedeutend, dass er überhaupt nicht ins Gewicht fällt. Es wäre also höchst überflüssig gewesen, die Brauchbarkeit der Methode von Will und Varrentrapp zur Fleischanalyse noch weiteren Prüfungen zu unterziehen.

---

* Ueber diese Untersuchungen ist inzwischen ausführlich Bericht erstattet worden. Vgl. C.-Bl. 1872. 169. 171. D. Red.

Aus den Analysen von Toldt und Nowak soll ferner hervorgehen, dass der Stickstoffgehalt im frischen Fleische stets mehr als 3,4 p. c. beträgt. Nach den in Tabelle II. verzeichneten Resultaten kann Vf. diese Wahrnehmung nicht bestätigen. Selbst nach Reduction auf durch Aether erschöpftes Fleisch (siehe weiter unten) übersteigt die Stickstoffgrösse nur in einzelnen Fällen 3,4 p. c.

Die Beobachtung, welche Schenk (a. a. O.) gemacht hat, dass selbst dann, wenn die zu untersuchende Substanz für mehrere Analysen aus einer und derselben Fleischprobe desselben Thieres genommen wird, beträchtliche Schwankungen im Stickstoffgehalte auftreten (Differenzen von 0,39 p. c. N. im Rind- und 0,40 p. c. im Hundefleische), kann Vf. ebenfalls nicht bestätigen, obschon er von jeder Probe zwei Bestimmungen ausgeführt hat. Es wäre jedenfalls wünschenswerth gewesen, wenn Schenk durch controlirende Bestimmungen dargethan hätte, wie weit seine Analysen als richtig zu betrachten seien. Vielleicht würde sich gezeigt haben, dass seine auffälligen Resultate auf analytische Fehler zurückzuführen seien.

Ein Blick auf Tabelle I und II zeigt eine bestimmte Beziehung zwischen dem Wasser- und Stickstoffgehalt: das wasserreichere Fleisch enthält in der trockenen Substanz in der Regel mehr Stickstoff als das wasserärmere. Der Grund dieser Thatsache war jedenfalls in dem verschiedenen Fettgehalte zu suchen, und zwar musste das wasserärmere Fleisch eine grössere Menge von durch Aether extrahirbaren Substanzen besitzen, als das an Wasser reichere. Diese Vermuthung erwies sich als richtig, als man in sämmtlichen zur Verwendung gekommenen Fleischproben den Aetherextract bestimmte. Die folgende Tabelle, welcher der Vollständigkeit und Uebersicht halber die in I. angeführten Wasserprocente noch einmal beigefügt sind, giebt ein klares Bild, in welcher Weise sich Wasser- und Fettgehalt im Fleisch ergänzen. Dem grösseren Wassergehalte entspricht in fast allen Fällen ein geringerer Fettgehalt und umgekehrt.

IV.

Fleisch vom	Körpertheil, dem das Fleisch entnommen	Trocken-substanz in Grammen	Ensprechend. frische Substanz	Liefert Fett	Procentischer Fettgehalt in frischer Substanz	Procentischer Fettgehalt in trockner Substanz	Procentischer Wassergehalt
Rinde A	Vorderschenkel	6,2107	27,2686	0,2085	0,76	3,26	77,22
	Hinterschenkel	5,3211	21,9428	0,6615	3,01	12,24	75,75
Rinde B	Vordersch. (a)	4,5737	20,9457	0,1810	0,86	3,96	78,16
	Hintersch. (b)	3,2512	13,1127	0,4460	3,40	13,72	75,21
Schweine A	a	3,9055	15,5551	0,5885	3,78	15,07	74,89
	b	3,5488	17,4893	0,8140	4,65	17,89	73,99
Schweine B	a	2,9841	12,5050	0,4670	3,73	15,65	76,14
	b	2,9606	10,5478	0,6910	6,55	23,34	71,93
Hammel A	a	4,8097	20,2283	0,6130	3,03	12,75	76,22
	b	4,4697	19,1643	0,4930	2,57	11,03	76,68
Hammel B	a	3,6871	15,8808	0,4800	3,02	13,02	76,78
	b	3,1911	13,8651	0,3700	2,67	11,59	76,98
Kalbe A	a	3,0393	14,9595	0,1375	0,92	4,44	79,29
	b	5,7783	26,0809	0,2115	0,81	3,66	77,85
Kalbe B	a	5,1956	24,9630	0,1940	0,78	3,73	79,19
	b	5,7766	27,5690	0,2080	0,76	3,60	79,05
Pferde A	a	8,4836	31,8917	0,5510	1,73	6,53	73,55
	b	7,4094	27,6566	0,5420	1,96	7,32	73,21
Pferde B	a	5,1719	21,5735	0,1630	0,76	3,15	76,03
	b	5,0185	20,8895	0,2270	1,09	4,52	75,98

Der Fettgehalt schwankt, wie man sieht, nicht unbeträchtlich zwischen 0,76 und 6,55 p. c. im frischen Fleische. Diese grosse Differenz wird aber hauptsächlich durch das Schweinefleisch (mit einem Fettgehalte von 6,55 und 4,65 p. c.) verursacht,

das selbst im mageren Zustande bei der grössten Sorgfalt nicht von allen Fettzügen zu befreien ist, wenn man überhaupt etwas unter den Fingern behalten will. Wenn wir von diesem Fleisch absehen, so haben die Schwankungen im Fettgehalte nichts Auffallendes mehr.

Als Mittel aus sämmtlichen Zahlen der Tabelle ergiebt sich ein procentischer Fettgehalt von 2,34.

Obgleich bekanntlich der Aetherextract des Fleisches stickstoffhaltige Körper (Lecitin etc.) enthält, wird man dennoch, um einen Anhaltspunkt über den Einfluss des Fettgehaltes auf die Stickstoffgrösse des Fleisches zu gewinnen, denselben ohne Berücksichtigung seines Stickstoffgehaltes vom Fleische in Abzug bringen und den Stickstoff des letzteren auf die so reducirte Substanz berechnen können. Denn dass der Stickstoffgehalt des Extractes nur unbedeutend ist und bei einer solchen Berechnung nicht ins Gewicht fällt, beweisen folgende Zahlen: Es gaben:

a) 0,5745 Gr. Aetherextract von magerem Rindfleisch 0,00244 Gr. = 0,42 p. c. N.

b) 1,4975 Pr. desselben Extractes 0,00623 Gr = 0,42 p. c.

Man würde also selbst bei Annahme von durchschnittlich 2 p. c. Fett im mageren Fleische bei einer Reduction des Stickstoffgehaltes auf extrahirte Substanz nur einen Fehler von 0,008 Gr. N. auf 100 Gr. frisches Fleisch begehen, der das Resultat nicht nennenswerth beeinträchtigt. Die folgende Tabelle enthält die Stickstoffwerthe für die vom Vf. untersuchten, entfetteten Fleischarten wie oben auf trockne und frische Substanz berechnet.

V.

Fleisch vom	Körpertheil, dem das Fleisch entnommen	Trockensubstanz in Grammen	Entsprech. frische Substanz	Liefert Stickstoff	Procentgehalt an Stickstoff in frischer Substanz	Procentgehalt an Stickstoff in trockner Substanz
Rinde A	Vorderschenkel	0,4043	1,8227	0,06152	3,38	15,22
		0,5913	2,6657	0,09019	3,38	15,25
		0,7150	3,2233	0,11068 (n. Dumas)	3,43	15,48
		0,7054	3,1799	0,10741 (n. Dumas)	3,38	15,23
	Hinterschenkel	0,5165	2,3540	0,07867	3,34	15,23
		0,4284	1,9521	0,06528	3,34	15,24
		0,6242	2,8445	0,09650 (n. Dumas)	3,39	15,46
		0,5463	2,4895	0,08483 (n. Dumas)	3,41	15,53
Rinde B	Vorderschenkel (a)	0,6469	3,0583	0,09981	3,26	15,43
		0,6611	3,1251	0,10153	3,25	15,36
	Hinterschenkel (b)	0,5259	2,3747	0,08217	3,46	15,62
		0,6038	2,7265	0,09491	3,48	15,72
Schweine A	a	0,4404	1,9873	0,06880	3,46	15,62
		0,5476	2,4712	0,08525	3,45	15,57
	b	0,4206	1,8781	0,06269	3,34	14,90
		0,4939	2,2050	0,07374	3,35	14,93
Schweine B	a	0,4954	2,3694	0,07678	3,24	15,50
		0,4900	2,3484	0,07654	3,26	15,61
	b	0,5556	2,4131	0,08609	3,57	15,49
		0,4323	1,8776	0,06747	3,59	15,61
Hammel A	a	0,5562	2,5996	0,08612	3,31	15,48
		0,4945	2,3116	0,07648	3,31	15,47
	b	0,5168	2,4270	0,08019	3,30	15,52
		0,5308	2,4923	0,08241	3,31	15,53
Hammel B	a	0,4668	2,2424	0,07016	3,13	15,03
		0,4807	2,3084	0,07263	3,15	15,11
	b	0,5196	2,4855	0,07930	3,19	15,26
		0,5724	2,7378	0,08770	3,20	15,32

Fleisch vom	Körpertheil, dem das Fleisch entnommen	Trocken-substanz in Grammen	Entsprech. frische Substanz	Liefert Stickstoff	Procentgehalt an Stickstoff in frischer Substanz	Procentgehalt an Stickstoff in trockner Substanz
Kalbe A	a	0,4886	2,4458	0,07584	3,10	15,52
		0,6229	3,1175	0,09708	3,11	15,59
	b	0,5981	2,7794	0,09338	3,36	15,61
		0,5949	2,7646	0,09289	3,36	15,61
Kalbe B	a	0,5994	2,9679	0,09344	3,15	15,59
		0,5234	2,5919	0,08193	3,16	15,65
	b	0,6830	3,3558	0,10716	3,19	15,69
		0,6556	3,2213	0,10275	3,19	15,67
Pferde A	a	0,4839	1,9237	0,06927	3,60	14,31
		0,5142	2,0441	0,07374	3,61	14,34
	b	0,6259	2,4711	0,09136	3,70	14,60
		0,5130	2,0255	0,07515	3,71	14,65
Pferde B	a	0,7257	3,1018	0,10794	3,48	14,87
		0,7193	3,0746	0,10705	3,48	14,88
	b	0,6893	2,9724	0,09854	3,32	14,30
		0,7307	3,1507	0,10458	3,32	14,31

Man ersieht aus den Zahlen der Tabelle, wie ausser dem Wasser namentlich auch der wechselnde Fettgehalt die Schwankungen in der Stickstoffgrösse des Fleisches hervorruft. Denn während die Stickstoffprocente im trocknen, nicht extrahirten Fleische um 3,19 auseinandergehen, bewegen sie sich im trocknen entfetteten Fleische nur zwischen 14,30 und 15,72.

Die Mittelzahl ergiebt nach dieser Tabelle für frisches Fleisch 3,35 p. c. Stickstoff, für trocknes 15,39 p. c.

Der mittlere Gehalt der einzelnen Fleischarten stellt sich

für frisches		Rindfleisch	auf	3,38	p. c.	N.
„	„	Schweinefleisch	„	3,41	„	„
„	„	Hammelfleisch	„	3,24	„	„
„	„	Kalbfleisch	„	3,20	„	„
„	„	Pferdefleisch	„	3,53	„	„

Ausser von dem Wasser- und Fettgehalte soll nach Schenk (a. a. O.) die Stickstoffgrösse auch abhängig sein von dem grösseren oder geringeren Auftreten von Bindegewebe und elastischem Gewebe im Fleisch, die nach ihm einen höheren procentischen Stickstoffgehalt als das Muskelfleisch haben.

Um sich selbst von der Zusammensetzung dieser Gewebe zu überzeugen, unterzog der Vf. die Achillessehne und das Nackenband des Pferdes der Analyse. Es ergaben sich folgende Zahlen:

VI.

	Trocken-substanz in Grammen	Entsprech. frische Substanz	Liefert Stickstoff	Procentgehalt an Stickstoff in frischer Substanz	Procentgehalt an Stickstoff in trockner Substanz	Wassergehalt
Nackenband	0,6119	1,4639	0,07950	5,43	12,99	41,80 p. c. feste Subst.
	0,6584	1,5750	0,08510	5,40	12,92	58,20 p. c. Wasser
Achillessehne	0,3710	1,1934	0,05866	4,92	15,81	31,10 p. c. feste Subst.
	0,5224	1,6807	0,08286	4,93	15,86	68,90 p. c. Wasser
	Aetherextract		Liefert Fett	Procentgehalt an Fett		
Nackenband	4,1420	9,9087	0,9440	9,53	22,79	
Achillessehne	3,5524	11,4284	0,2550	2,23	7,18	
	Stickstoffwerthe für extrahirte Subst.		Liefert Stickstoff	Procentgehalt an Stickstoff		
Nackenband	0,4724	1,3244	0,07950	6,00	16,83	
	0,5084	1,4249	0,08510	5,97	16,74	
Achillessehne	0,3444	1,1669	0,05866	5,03	17,03	
	0,4849	1,6432	0,08286	5,04	17,09	

Dass der Stickstoffgehalt des Nackenbandes und der Achillessehne nur darum ein so hoher ist, weil das Gewebe derselben wasserarm ist, geht aus den vorstehenden Zahlen auf's Deutlichste hervor. Denn bei Zugrundelegung des gefundenen mittleren Wassergehaltes im Fleische von 76,2 p. c. reducirt sich der Stickstoffgehalt des Nackenbandes auf 3,1, der der Achillessehne auf 3,7 p. c. Im Bindegewebe des Muskels aber hat man es nicht mit so wasserarmen Geweben, sondern mit Geweben von hohem Wassergehalte zu thun, Es muss daher unter allen Umständen als unzulässig bezeichnet werden, wenn man das Bindegewebe der Muskelsubstanz mit dem Ligamentum nuchae und der Achillessehne vergleicht.

Wenn nun auch die Stickstoffgrösse in dem wasserhaltigen, nicht extrahirten Fleisch nicht unbeträchtlichen Schwankungen unterworfen ist, so wird man doch nicht, wie Schenk meint, nöthig haben, auf jede einigermaassen genaue Zahl für den Stickstoffgehalt des Fleisches zu verzichten, wenn dasselbe nur zu allen Versuchen mit der nöthigen Sorgfalt ausgelesen wird. Denn selbst wenn die Schwankungen sich beim Fleische verschiedener Thierarten zwischen 3,0 und 3,6 p. c. bewegen, wie Tabelle II angiebt, wird man bei Annahme der Voit'schen Zahl 3,4 nur um 0,4 p. c. zu hoch oder um 0,2 p. c. zu niedrig greifen können. Weit kleiner sind aber die Differenzen, wenn man es ausschliesslich mit Rindfleisch zu thun hat, wie bei den Fütterungsversuchen mit Hunden.

Eine andere Frage ist es, ob es nicht zweckmässig sei, statt in allen Fällen bei Untersuchungen über den Stoffwechsel die Zahl 3,4 den Stickstoffprocenten zu Grunde zu legen, dieselbe je nach der Fleischart, mit der man es im einzelnen Falle zu thun hat, zu modificiren. Für diesen Fall wäre allerdings, ehe man sich für eine andere Mittelzahl entschiede, noch eine weit grössere Anzahl von Bestimmungen erforderlich, als bis jetzt vorliegen. So lange dieses nicht der Fall ist, wird es rathsam sein, sich der Voit'schen Zahl 3,4 für frisches, fettfreies Fleisch zu bedienen, oder nach Henneberg's Vorgang das wasser- und fettfrei gedachte Fleisch als in seiner Zusammensetzung mit der Eiweisssubstanz identisch zu betrachten und für diese einen Stickstoffgehalt von 16 p. c. anzunehmen. Die Fehler, welche hierdurch herbeigeführt werden, sind jedenfalls geringer als die, welche durch im Käfig umherspritzenden Harn verursacht werden. (Ztsch. f. Biologie. 7. 166.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber salpetrigsauren Amyläther, von J. M Maisch. Umney hat neuerlich drei Proben in England gekauften salpetrigsauren Amyläthers untersucht und sie sämmtlich unrein gefunden, namentlich enthielt eine nur sehr wenig davon. Er empfiehlt die Methode des Einleitens von salpetriger Säure (Untersalpetersäure) in Amylalkohol. Vf. findet dieselbe zu complicirt, weil, wie Rieckher bereits gezeigt hat, dabei die fractionirte Destillation nicht vermieden werden kann. Nach Runge erfordern $5^1/_2$ Unzen Amylalkohol 8 bis 9 Stunden Zeit, bis sie mit salpetriger Säure vollständig gesättigt sind; dabei entweichen flüchtige Producte und der Rückstand enthält salpetrigsaures und baldriansaures Amyloxyd, einen schwarzen nicht flüchtigen Körper, Krystalle von salpetersaurem Ammoniak und wahrscheinlich auch salpetersaures Amyloxyd. Die flüchtigeren Producte sind Aethylamyläther, Amylaldehyd und Blausäure. Von den letztgenannten drei Verbindungen lässt sich die Blausäure leicht durch Behandeln mit einem Alkali entfernen, welches auch zugleich die mit entwichene salpetrige Säure und Salpetersäure bindet. Der Aldehyd siedet bei 93° C. und der genannte Aether erst über 110°. Es ist rathsam, nur reinen rectificirten Amylalkohol anzuwenden, weil sich der Aethylalkohol leichter entfernen lässt, als die durch Einwirkung der Säure auf denselben erzeugten Producte. Diese Reinigung geschieht am besten nach dem Verfahren von Hirsch. Danach wird das rohe Fuselöl mit seinem gleichen Volum gesättigter Kochsalzlösung wiederholt und so lange geschüttelt, als jenes dadurch noch eine Volumverminderung erleidet, ihm also noch Alkohol entzogen wird. Zur Trennung der letzten Spuren Alkohol wird das gewaschene Oel mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser aus einer gewöhnlichen Destillirblase oder mittels Dampf nach Art der ätherischen Oele rectificirt. Der wässerige Theil des Destillates enthält die ganze, nur geringe Alkoholmenge, und das Fuselöl, welches farblos und frei von Alkohol übergeht, wird vom Wasser auf bekanntem Wege getrennt. Der gereinigte Amylalkohol wird nebst seinem gleichen Volum Salpetersäure (spec. Gew.?) in einer Retorte langsam erhitzt. Sobald die Mischung sich dem Kochpunkte nähert, entfernt man das Feuer, und bringt es erst wieder darunter, wenn die Einwirkung nachlässt. Zur genaueren Beobachtung des Ganges der Operation wählt man eine tubulirte Retorte und befestigt in dem Tubulus ein Thermometer. Steigt dieses über 100° C., so wechselt man die Vorlage, denn was von nun an übergeht, erscheint immer reicher an Aethyl-Amyläther und salpetersaurem Amyloxyd. Das erste, unter 100° erhaltene Destillat schüttelt man zur Bindung freier Säure mit einer wässrigen Lösung von ätzendem oder kohlensaurem Kali, hebt die überstehende Flüssigkeit ab und rectificirt sie. Was hierbei zuerst entweicht, enthält den Amylaldehyd. Bei 90° legt man eine neue Vorlage an; in diese destillirt nun der Amyläther. Zeigt das Thermometer 100°, so entfernt man das Feuer. Die Ausbeute ist gering. (Amer. Journ. Pharm. **43**. 146.)

Ueber giftige Tapeten jeglicher Farbe. Bis vor Kurzem richtete sich der Verdacht, dass Tapeten eine der Gesundheit schädliche Farbe enthielten, nur auf die grünen unter ihnen, indem man dabei das arsenikalische Schweinfurter Grün im Auge hatte. Seitdem aber aus dem Anilin alle möglichen Farben erzeugt werden, diese Erzeugung fast durchgängig unter Mitwirkung der Arsensäure stattfindet, in den Mutterlaugen davon sich fast alles abgewandte Arsen wieder ansammelt, dieselben aber auch stets noch so viel Farbestoff enthalten, dass damit Färbungen auszuführen sind und diese arsenikalischen Mutterlaugen eingetrocknet zu billigen Preisen an Tapetenfabrikanten verkauft werden; — so liegt es auf der Hand, dass man Ursache hat, jede neue Tapete mit Misstrauen zu betrachten und über ihre Brauchbarkeit zum Ueberziehen von Wänden in Wohn- oder Schlafzimmern nicht eher zu entscheiden, bis sie einer Prüfung auf Arsen unterworfen worden ist. Dass dann die arsenikalisch befundene Tapete unbedingt zu verwerfen ist, versteht sich von selbst.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 19. Chemisches Central-Blatt. 8. Mai 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

Jul. Thomsen, Ueber die Zersetzung der *löslichen Schwefelmetalle* durch Wasser. Vf. tritt der von Kolbe (C.-Bl. 1872. 18) ausgesprochenen Ansicht, dass die Zersetzung der im Wasser löslichen Schwefelmetalle durch Wasser eine partielle sei und desto vollständiger vor sich gehe, je grösser die Wassermenge ist, bei. Wenn man aber diese partielle Zersetzung nachweisen will, so muss man einen anderen Weg einschlagen als die Reaction von Schwefelnatrium und Wasser auf ätherschwefelsaures Kali, denn in diesem Falle reagiren gleichzeitig Schwefelnatrium, Natriumsulphhydrat und Natronhydrat, und es ist wohl unmöglich, über die gleichzeitige Wirkung dieser drei Körper auf ätherschwefelsaures Natron einen zuverlässigen Schluss aus der Ausbeute an Schwefeläthyl zu ziehen. (Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 5. 247.)

F. W. Krecke, Zersetzungserscheinungen beim *Manganchlorür.* Eine farblose wässrige Lösung dieses Salzes nimmt bei zunehmender Concentration zwischen 70 und 100°C. zunächst eine rosenrothe, dann eine gelbe Farbe an, um endlich, noch bevor das Salz krystallisirt, prächtig grün zu werden. Vf. hat diese Erscheinung genauer studirt. Eine Auflösung der rosenrothen Krystalle von Manganchlorür in 10—12 Thln. Wasser ist sowohl bei gewöhnlicher als auch bei der Siedetemperatur farblos. Bei stärkerer Concentration färbt sie sich hellroth, welche Farbe dunkler und dunkler wird, je mehr der Wassergehalt der Auflösung abnimmt. Wird diese Auflösung auf einem Wasserbade bei einer Temperatur über 70° eingedampft, so ist die rothe Farbe am dunkelsten, wenn der Salzgehalt etwa 15 p. c. beträgt. Bei grösserer Concentration wird die Lösung mehr und mehr orangefarben, um endlich bei einer Concentration von ungefähr 20 p.c. hellgelb zu werden und eine Farbe anzunehmen, die am besten zu vergleichen ist mit einer verdünnten Auflösung von chromsaurem Kali. Lässt man die gelbe Lösung erkalten, so geht bei einer Temperatur von etwas unter 70° die gelbe Farbe wieder in die gewöhnliche rosenrothe über. Um zu erfahren, ob dieser Farbenwechsel mit einer Zersetzung des Salzes verbunden ist, wurden zwei Auflösungen, die über 70° gelb geworden waren, analysirt. Man fand das Salz unverändert nach der Formel $MnCl_2$ zusammengesetzt. Fährt man fort, die Auflösung zwischen 70 und 100° zu verdampfen, so nimmt sie mehr und mehr eine grüne Farbe an, welche schliesslich vollkommen übereinstimmt mit derjenigen conc. Nickellösungen. Beim Erkalten bis unter 70° geht sie durch Gelb wieder in die gewöhnliche rosenrothe über. Die Analyse ergab, dass hierbei eine geringe Menge Chlor (1,6 p. c.) in Form von Salzsäure entweicht. Es fragt sich, ob das Grünwerden der Lösung durch dieses Entweichen von Salzsäure verursacht wird. Hier sind folgende Erscheinungen zu beachten: Die Lösung nimmt beim Erkalten wieder eine rosenrothe Farbe an und liefert Krystalle wasserhaltigen Manganchlorürs. Die grüne Farbe verschwindet nicht durch Hinzufügung conc. Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure. Verdünnt man die Lösung mit kochendem absoluten Alkohol, so behält sie

ihre Farbe. Löst man krystallisirtes Manganchlorür in absolutem Alkohol auf, so zeigt die Lösung gleichfalls, auch bei gewöhnlicher Temperatur, eine grüne Farbe, liefert jedoch beim Verdampfen rothe prismatische Krystalle. Durch Hinzufügung von Wasser zur alkoholischen Lösung geht deren Farbe durch Gelb in Roth über. Die grüne Farbe der Lösung muss deshalb dem in Auflösung befindlichen wasserfreien Manganchlorür zugeschrieben werden. In einer conc. Auflösung wird daher bei Gegenwart von Wasser in erhöhter Temperatur das wasserhaltige Manganchlorür in ein wasserfreies Salz und Wasser gespalten. Wird krystallisirtes Manganchlorür durch einen trocknen Luftstrom in einem Trockenkästchen erhitzt, indem man zugleich in diesem Luftstrome ein Stück blaues Lackmus- u. ein Stück Indigopapier anbringt, um zu sehen, ob Salzsäure oder Chlor entweichen, so bemerkt man, dass bei 72° das Lackmuspapier beginnt roth zu werden. Das Salz wird heller, es entweicht viel Wasserdampf und Salzsäure, bis das Thermometer auf 130° gestiegen ist, wo dann das Salz grün erscheint und die Entwicklung von Salzsäure aufhört. Bis auf 200° erhitzt, entweicht kein Chlor und das Stückchen Indigopapier bleibt unverändert. Wird krystallisirtes Manganchlorür bei 100° getrocknet, so erhält man eine hellgrüne Masse, die nicht mehr wie das ursprüngliche Salz hygroskopisch ist. Sie löst sich theilweise in Wasser unter Wärmeentwicklung mit hellrother Farbe auf. Der unaufgelöste Theil bildet ein weisses Pulver, welches in verdünnter Säure löslich u. wahrscheinlich ein basisches Chlorid ist. (Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 5. 105.)

M. Merget, Ueber die *Diffusion der Quecksilberdämpfe.* (Chem. N. 25. 87; C.-Bl. 1872. 1.)

4. Organische Chemie.

Rud. Fittig, Ueber die *Nomenclatur der aromatischen Verbindungen.* Die von Kekulé zur Unterscheidung der drei isomeren Disubstitutionsproducte des Benzols vorgeschlagenen Vorsilben Ortho-, Meta- und Para- erwiesen sich als so ausserordentlich bequem, dass sich sehr bald sämmtliche Chemiker dieser Bezeichnungsweise bedienten. In neuerer Zeit ist aber hauptsächlich durch die wichtigen Untersuchungen von V. Meyer eine solche Verwirrung in diese Bezeichnungsweise gekommen, dass die einen Chemiker diejenigen Verbindungen als Orthoverbindungen bezeichnen, welche andere Metaverbindungen nennen. Aus diesem Grunde haben V. Meyer und nach ihm auch andere Chemiker die Anwendung der Vorsilben ganz verlassen und sich statt derselben der Zahlen 1:2, 1:3 und 1:4 bedient. Vf. giebt jedoch der älteren Bezeichnungsweise den Verzug, weil er glaubt, dass man aus der Nomenclatur so viel wie möglich alles Hypothetische fern halten soll. Hypothetisch aber ist die Bezeichnung 1:2 etc., denn es wird wohl kein Chemiker im Ernst behaupten, dass es von irgend einer Verbindung mit absoluter Gewissheit bewiesen sei, in welcher gegenseitigen Lage die beiden in das Benzol eingeführten Atome oder Atomcomplexe zu einander stehen. Die Erfahrung hat aber gezeigt und all die zahlreichen neueren Arbeiten haben es bestätigt, dass von jedem zweifach substituirten Benzol drei isomere Modificationen existiren. Zur Uebersicht und für jede wissenschaftliche Betrachtung ist es durchaus erforderlich, dass man diese drei Classen von Verbindungen scharf von einander trennt, alle die zu einander gehörigen und in einander überführbaren Verbindungen in Reihen ordnet u. diese Reihen bestimmt bezeichnet. Dazu reichen aber die Vorsilben Ortho-, Meta- und Para- vortrefflich aus, nur muss man einen bestimmten unverrückbaren Stützpunkt haben, welchen Verbindungen man die eine und welchen die andere Bezeichnung giebt. Die am schärfsten charakterisirten und am besten von einander zu unterscheidenden isomeren Verbindungen sind wohl die drei Phtalsäuren, und Vf. macht daher den Vorschlag, fortan diese drei Verbindungen als die Repräsentanten der drei Gruppen anzusehen und, wie bisher allgemein üblich, alle Verbindungen, die in die Reihe der Phtalsäure gehören, als Orthoverbindungen, alle, welche in die Reihe der Isophtalsäure gehören, als Metaverbindungen und alle, welche in die Reihe der Terephtalsäure gehören, als Paraverbindungen zu bezeichnen. (Zeitschr. f. Chem. [N. F.] 7. 587.)

Henry E. Armstrong theilt Beobachtungen über die *Nitrochlorphenole* mit, welche die Angaben von Faust bestätigen. Die *Chlorirung des Dinitrophenols* gelang gut bei Gegenwart von Antimonpentachlorid. Das durch Lösen in verdünntem Ammoniak und Ausfällen mit verdünnter Säure gereinigte Product war reines *Dinitrochlorphenol*, welches in jeder Hinsicht mit dem durch Nitriren von Dichlorphenolparasulphosäure erhaltenen identisch war. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die erwärmte ammoniakalische Lösung desselben wurde ein tiefrothes Ammoniumsalz erhalten, welches man nach dem Umkrystallisiren mit Essigsäure zersetzte. So erhielt man die Amidoverbindung $2(C_6H_2.NH_2.NO_2.Cl.OH) + aq$. Schöne messinggelbe Nadeln, welche bei 100° ihr Krystallwasser verlieren und bei 140° schmelzen. Dies ist dieselbe Base, deren salzsaures und schwefelsaures Salz Faust beschreibt. — Die *Chlorirung des Orthonitrophenols* gelang direct. Man erhielt das *Chlornitrophenol* in schönen, seideartigen weissen Nadeln, welche Vf. für identisch mit dem von Faust beschriebenen Reductionsproducte des Dichlorphenols (Schmelzpunkt 111°) hält. Dargestellt wurden das Kalium-, Barium-, Calcium- und Magnesiumsalz. — Durch

Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. wird das Orthonitrochlorphenol rasch in Dinitrochlorphenol von 110—111° Schmelzp. verwandelt, identisch mit dem aus Dinitrophenol u. Chlor entstandenen. — *Dichlorphenolsulphosäure aus Dichlorphenol.* Da nach den früheren Versuchen des Vf.'s durch Chlorirung und nachherige Nitrirung der Phenolmetasulphosäure ein Nitrodichlorphenol (Schmelzp. 121,5°) entsteht, welches mit dem durch Nitrirung von Dichlorphenol (aus Phenol und Chlor) gebildeten identisch ist, hielt Vf. es für möglich, dass durch Umwandlung des Dichlorphenols in Sulphosäure eine mit der Dichlormetasulphosäure identische Säure entstehen würde. Um dieses zu prüfen, wurde Dichlorphenol mit rauchender Schwefelsäure behandelt und auf das trockne Kaliumsalz der so entstandenen Sulphosäure Salpetersäure von 1,36 im Ueberschusse ohne Abkühlung einwirken gelassen. Es entstand ein Nitroproduct, welches ein orangegelbes Kaliumsalz lieferte, aus dem verdünnte Säuren ein reines Dinitrochlorphenol vom Schmelzp. 103° abschieden. Dieses scheint das einzige Product der Reaction zu sein. Aus der Zusammensetzung des Natrium-, Calcium- und Magnesiumsalzes schliesst Vf., dass diese Verbindung identisch mit dem Dinitrophenol ist, welches Stenhouse durch Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure erhielt. Es zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem bei 110—111° schmelzenden Dinitrochlorphenol u. seine Salze enthalten auch dieselbe Anzahl von Krystallwassermolekülen wie die der letzteren Verbindung, aber sie sind tief orangegelb, während diejenigen der bei 110—111° schmelzenden Verbindung rein gelb sind. Vf. will in Kurzem die Salze der bei 103° schmelzenden Verbindung aus Dichlorphenol und aus Pikrinsäure beschreiben, ebenso das sich davon ableitende Amidonitrochlor- und Nitrochlorphenol. Die Amidonitrochlorverbindung krystallisirt in schönen, tief broncegelben Nadeln. — Schliesslich macht Vf. darauf aufmerksam, dass aus seinen Versuchen im Zusammenhange mit denen von Faust folgt, dass in der Pikrinsäure unmöglich alle drei Nitrogruppen sich in benachbarter Stellung befinden können. (Zeitschr. f. Chem. [N. F.] 7. 590.)

W. Lossen, *Benzoylderivate des Hydroxylamins.* Im Hydroxylamin lassen sich leicht ein, zwei und drei Wasserstoffatome durch Benzoyl ersetzen. *Benzhydroxylamin* u. *Dibenzhydroxylamin* sind Säuren und werden deshalb im Nachstehenden *Benzhydroxamsäure* und *Dibenzhydroxamsäure* genannt, analog der von H. Lossen (Zeitschr. Chem. [N. F.] 3. 129) beschriebenen Oxalohydroxamsäure. Einige vorläufige Beobachtungen über die Dibenzhydroxamsäure (Dibenzhydroxylamin) hat K. A. Heintz (Zeitschr. Chem. [N. F.] 5. 733) mitgetheilt. Eine wässrige Lösung von freiem Hydroxylamin wirkt sehr leicht auf Chlorbenzoyl ein und selbst bei Gegenwart von kohlensaurem Natron wird fast alles Chlorbenzoyl theils in Benzhydroxamsäure, theils in Dibenzhydroxamsäure verwandelt. *Benzhydroxamsäure*, $NH_2(C_7H_5O)O$. Die unreine Säure scheidet sich oft in warzigen oder blumenkohlartigen Krystallaggregaten aus. Die reine Säure krystallisirt beim Erkalten warm gesättigter wässriger oder beim Verdunsten alkoholisch-ätherischer Lösungen in farblosen rhombischen Blättchen oder Tafeln. Gut ausgebildete Krystalle werden beim freiwilligen Verdunsten wässriger Lösungen erhalten. C. Klein hat die Krystalle gemessen. Die Säure krystallisirt im rhombischen Systeme: $\breve{a}:\bar{b}:\hat{c} = 0,825563:1:0,321707$. Beobachtete Formen: ∞P, $P\breve{\infty}$, $\infty P\breve{\infty}$, $P\bar{\infty}$. Spaltung ausgezeichnet nach $\infty P\breve{\infty}$. Optische Verhältnisse: Die optischen Axen liegen in der Axenebene bc. Die spitze Mittellinie fällt mit b zusammen u. ist positiv. Dispersion = 0. Starke Doppelbrechung. Scheinbarer Axenwinkel in Luft 50,5°. — Die Benzhydroxamsäure löst sich in 44½ Thln. Wasser von 6°, weit leichter in mässig warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol, wenig in absolutem Aether, kaum in Schwefelkohlenstoff und nicht in Benzol. Sie reagirt sauer, schmilzt bei 124—125° und zersetzt sich in höherer Temperatur plötzlich und stürmisch. Beim Erwärmen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure spaltet sie sich leicht in Benzoësäure und Hydroxylaminsalz. Die Benzhydroxamsäure ist einbasisch, jedoch bildet sie mit manchen Basen, namentlich den Alkalien, vorzugsweise saure Salze. — Dargestellt wurden das saure Kalium-, Natrium- und Bariumsalz, das neutrale Barium-, Calcium- und Zinksalz. Lösungen des sauren Natriumsalzes geben mit Chromalaun einen grünen, mit Nickelsulphat einen weisslichgrünen, mit Kobaltnitrat einen pfirsichblüthfarbenen, mit Alaun, Manganchlorür, Cadmiumsulphat u. Bleinitrat weisse Niederschläge; diese theils amorphen, theils wenigstens nach einiger Zeit fein krystallinischen Niederschläge lösen sich alle im Ueberschusse der Fällungsmittel auf. Magnesiumsulphat giebt keinen Niederschlag, Kupfersulphat einen beinahe weissen, Quecksilberchlorid einen gelblichen, Silbernitrat einen weissen Niederschlag; letztere lösen sich nicht im Ueberschusse des Fällungsmittels, der Silberniederschlag schwärzt sich sehr schnell. Charakteristisch ist das Verhalten der Benzhydroxamsäure zu Eisenchlorid; sowohl die freie Säure als die sauren Alkalisalze geben mit Eisenchlorid einen rothen Niederschlag, der sich im Ueberschusse des Eisenchlorids mit intensiv dunkel kirschrother Farbe löst. Die Färbung verschwindet nicht durch Zusatz von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure; conc. Salzsäure macht sie zwar verschwinden, beim Verdünnen mit Wasser tritt sie aber wieder auf. Angesäuerte Lösungen der Benzhydroxamsäure geben mit Eisenchlorid keinen Niederschlag, sondern nur kirschrothe Färbung. Vergleicht man die benzhydroxamsauren Salze mit den oxalhydroxamsauren (a. a. O.), so zeigt sich eine grosse Aehnlichkeit in der Zu-

sammensetzung derselben. Diese Aehnlichkeit ist um so auffallender, als die Benzhydroxamsäure als einbasische, die Oxalohydroxamsäure dagegen als zweibasische Säure erscheint. (Auch die Oxalohydroxamsäure giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung; dieselbe ist mehr blutroth als kirschroth, wird durch wenig freie Salzsäure nicht, durch mehr Salzsäure aber weit leichter zerstört als die Färbung der Benzhydroxamsäure.) Bei der anscheinend allgemeineren Neigung der Hydroxamsäuren, saure Alkalisalze zu bilden, erscheint auch die Zusammensetzung des von Dressler und Stein (Ztschr. für Chem. [N. F.] **5**. 206) beschriebenen Kaliumsalzes des Hydroxylbiurets nicht mehr auffällig. — *Dibenzhydroxamsäure*, $NH(\Theta_7H_5\Theta)_2\Theta$. Die Säure krystallisirt beim Erkalten heiss gesättigter Lösungen in Nadeln oder Prismen, beim freiwilligen Verdunsten alkoholischer Lösungen in glänzenden Prismen. Krystallsystem, rhombisch: $\breve{a}:\bar{b}:\acute{c}$ = 0,671972:1:0,319461. Beobachtete Formen: $0P$ $\infty\breve{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$, ∞P, $\breve{P}\infty$, $2\breve{P}\infty$, $\bar{P}\infty$, $2\bar{P}\infty$. Spaltung: sehr gut nach ∞P. Optische Verhältnisse: Orientirung wie bei der Benzhydroxamsäure, Dispersion wahrnehmbar, die rothen Axen sind kleiner als die blauen. Energische Doppelbrechung. Höchst schwierig zu schleifen. Scheinbarer Axenwinkel in Luft für weisses Licht ca. 55°. (Die Axen $\bar{b}$ u. $\acute{c}$ sind bei der Dibenzhydroxamsäure eben so gross, als bei der Benzhydroxamsäure, die Axen $\breve{a}$ der beiden Verbindungen verschieden von einander. Es mag einstweilen dahin gestellt bleiben, ob bei diesen Hydroxylaminderivaten ein ähnliches Verhältniss statthat, wie das von P. Groth (Ber. Chem. Ges. 1870. 449) bei vielen Benzolderivaten nachgewiesene.) Die Dibenzhydroxamsäure löst sich kaum in Wasser, ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol, sehr wenig in Aether und Schwefelkohlenstoff, nicht in Benzol. Sie reagirt sauer, schmilzt bei 145—146° und zersetzt sich in höherer Temperatur stürmisch unter Entwicklung eines stark zu Thränen reizenden Körpers; die mannigfaltigen Destillationsproducte enthalten eine ziemlich reichliche Quantität von Benzanilid. Alkoholische Lösungen der Säure spalten sich beim Erwärmen mit Salzsäure leicht in Benzoësäure und Hydroxylaminsalz. Löst man die Säure in Barytwasser auf, so erhält man, wenigstens bei kleinen Mengen, zunächst eine klare Lösung; diese trübt sich jedoch sehr rasch unter Abscheidung von benzhydroxamsaurem Barium, während benzoësaures Barium in Lösung bleibt. Ebenso leicht als man auf diesem Wege Benzhydroxamsäure aus Dibenzhydroxamsäure gewinnen kann, wird umgekehrt Dibenzhydroxamsäure aus Benzhydroxamsäure erhalten. Schon beim Schütteln einer wässerigen Lösung von Benzhydroxamsäure mit Chlorbenzoyl entsteht Dibenzhydroxamsäure. — Die Dibenzhydroxamsäure ist einbasisch. Es wurden dargestellt das Kalium-, Natrium-, Blei- und Silbersalz. Frisch bereitete Lösungen des Kaliumsalzes geben mit Manganchlorür, Kobaltbleinitrat, Alaun, Cadmiumsulphat u. Zinksulphat weisse Niederschläge; mit Chromalaun einen blaugrünen, mit Nickelsulphat einen apfelgrünen, mit Kupfersulphat einen weisslichgrünen, mit Eisenchlorid einen röthlichgelben Niederschlag; sie werden dagegen nicht gefällt durch lösliche Barium-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumsalze. Eisenchlorid färbt die Dibenzhydroxamsäure nicht. In verdünnter Sodalösung kann die Dibenzhydroxamsäure ohne Zersetzung gelöst werden, Säuren schlagen sie daraus in weissem, nach einiger Zeit krystallinischem Niederschlage nieder. — Nach dem Mitgetheilten sind einige der vorläufigen Angaben, die K. A. Heintz (a. a. O.) über die Dibenzhydroxamsäure gemacht hat, zu berichtigen. — *Tribenzhydroxylamin*, $N(\Theta_7H_5\Theta)_3\Theta$. Diese Verbindung wurde in verhältnissmässig geringen Mengen erhalten bei der Einwirkung einer Lösung von Chlorbenzoyl in einem bei ca. 115° siedenden Kohlenwasserstoffe auf trocknes salzsaures Hydroxylamin, und konnte von den zahlreichen, gleichzeitig gebildeten Producten wegen seiner Schwerlöslichkeit leicht getrennt werden. Sie bildet sich ferner beim Erwärmen von dibenzhydroxamsaurem Kalium mit Chlorbenzoyl; man zieht das Product der Reaction zuerst mit Aether, dann mit Wasser aus und krystallisirt das ungelöst bleibende Tribenzhydroxylamin mehrmals aus kochendem Alkohol um. Glatt ist diese Umsetzung nicht, denn die Ausbeute entspricht nicht der berechneten Menge. Das Tribenzhydroxylamin löst sich nicht in Wasser, Aether und Benzol, sehr schwer in kaltem, leichter in kochendem Alkohol. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt es in glänzenden Prismen, die starke Längsstreifung zeigen, weil sie sich aus einer Menge von Nadeln zusammensetzen. Glattflächige Krystalle sind durch sehr langsames Verdunsten der kalt gesättigten alkoholischen Lösung zu erhalten, jedoch nur schwierig von einiger Grösse, weil 1 Pfd. Alkohol in der Kälte nur etwa 1 Grm. Tribenzhydroxylamin auflöst. Tribenzhydroxylamin schmilzt bei 141—142° und zersetzt sich bei ca. 190°. Alkoholische Kalilauge zerlegt es leicht in benzoësaures und dibenzoësaures Kalium. Ob das, was K. A. Heintz (a. a. O.) für nicht völlig reines Tribenzhydroxylamin ansah, wirklich dieser Körper war, lässt sich nicht wohl entscheiden. Einstweilen offen bleibt die Frage, ob die Benzhydroxamsäure *Hydroxylbenzamid*, $N\{(\Theta H)(\Theta_7H_5\Theta)H$, oder *Benzoxylamid*, $N\{(\Theta\Theta_7H_5\Theta)H_2$ und ebenso, ob die Dibenzhydroxamsäure *Hydroxylbenzamid*, $N\{(\Theta H)(\Theta_7H_5\Theta)_2$, oder *Benzoylbenzamid*, $N\{(\Theta\Theta_7H_5\Theta)(\Theta_7H_5\Theta)H$, ist. (Ztschr. f. Chem. [N. F.] 7. 556.)

Emil Masing, Ueber die *Ammoniumverbindung des Cantharidins*. (Pharm. Ztschr. f. Russl. 11. 10.)

W. Ramsay und **Rud. Fittig**, Ueber eine neue Bildungsweise der *Orthotoluylsäure*. Nach den Untersuchungen von V. Meyer gehört die Salicylsäure, nicht wie früher allgemein angenommen wurde, in die Metareihe, sondern in die Reihe der Phtalsäure, d. i. in die Orthoreihe, dagegen ist die Oxybenzoësäure das der Metareihe angehörende Glied dieser isomeren Säuren. Die Vff. haben dieses Resultat in anderer Weise bestätigt und zwar dadurch, dass sie die von Anna Wolkow so genannte Toluolmetasulphos. in die entsprechende Toluylsäure zu verwandeln suchten. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol nämlich entstehen bekanntlich 2 isomere Säuren, von denen die eine, in grösster Menge sich bildende, der Parareihe angehört, während die andere sogen. Toluolmetasulphosäure ist. Diese letztere gehört mit der Salicylsäure in dieselbe Reihe, denn sie giebt mit schmelzendem Kalihydrat ein Kresol, welches bei fortgesetzter Einwirkung des Kalihydrates zu Salicylsäure oxydirt wird. Durch Austausch der Gruppe $SO_2.OH$ in dieser Säure gegen Cyan und Umwandlung des Nitrils in die Säure muss diejenige Toluylsäure entstehen, welche der Salicylsäure entspricht, und da die drei bekannten Toluylsäuren hinreichende Verschiedenheiten zeigen, muss sich leicht bestimmen lassen, ob die Salicylsäure in die Ortho- (Phtalsäure-)Reihe oder Meta- (Isopthalsäure-)Reihe gehört. Bei der Ausführung des Versuches gelang es, die dabei erhaltenen toluylsauren Calciumsalze zu trennen, und das neben dem Parasalze entstandene zweite Salz wurde unzweifelhaft als orthotoluylsaures Calcium erkannt. Die Vff. krystallisirten dasselbe einige Mal aus Alkohol um und erhielten es so in sehr schönen glänzenden Krystallen, welche 2 Mol. Krystallwasser enthielten. Die aus diesem Salze abgeschiedene Säure glich in jeder Hinsicht der *Orthotoluylsäure*, krystallisirte aus siedendem Wasser in langen glänzenden Nadeln und schmolz bei 102°. Um jeden Zweifel an der Identität zu beseitigen, behandelten sie die Säure mit conc. Salpetersäure u. erhielten so dieselbe, bei 145° schmelzende Nitrosäure, welche sie früher aus der Orthotoluylsäure bei gleicher Behandlung bekommen hatten. Von der Gegenwart der dritten Toluylsäure (Iso- oder Meta-Toluylsäure) haben sie nichts wahrnehmen können. — Ein zweiter Versuch (um von einer sogen. Metaverbindung zur Orthotoluylsäure zu gelangen) führte nicht zu dem erwarteten Resultate. Die von Rosenstiehl als Pseudotoluidin, von Beilstein und Kuhlberg als Metatoluidin beschriebene Base gehört ebenfalls in die Reihe der Salicylsäure. Vff. hofften aus ihr nach der Methode von Hofmann durch Destillation mit Oxalsäure etc. das entsprechende Nitril und daraus Orthotoluylsäure zu erhalten, doch vergebens. (Ztschr. f. Chem. [N. F.] 7. 584.)

Peter Griess, Ueber zwei neue isomere *Sulphoamidobenzoësäuren*. Wird eine Lösung von Amidobenzoësäure in rauchender Schwefelsäure auf etwa 170° erwärmt, so erstarrt die Flüssigkeit alsbald zu einem schmutzigweissen Krystallbreie, welcher aus zwei neuen isomeren Sulphoamidobenzoësäuren besteht, denen die Zusammensetzung $C_7H_5(NH_2)O_2,SO_3$ zukommt. Die eine derselben krystallisirt in weissen zarten, sechsseitigen Blättchen oder auch in Wärzchen, die selbst in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich sind und von Alkohol und Aether fast gar nicht aufgenommen werden. Beim Erhitzen der trocknen Säure in einem Proberöhrchen zersetzt sie sich unter Bildung eines weissen, nach schwefliger Säure riechenden Dampfes und mit Hinterlassung einer schwer verbrennlichen Kohle. Mit starker Salpetersäure erwärmt, wird sie unter Abscheidung von Schwefelsäure in eine leicht lösliche Nitrosäure übergeführt. Auch durch schmelzendes Kalihydrat wird sie mit Leichtigkeit zersetzt. Ihr Geschmack ist sauer. Sie ist zweibasisch. Das Bariumsalz ist in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich und enthält $3H_2O$, welche erst gegen 200° vollständig ausgetrieben werden. Die andere Säure bildet lange schmale, vierseitige Blättchen, welche in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind, und enthält 1 Mol. H_2O. Ihr Bariumsalz krystallisirt mit $2H_2O$ und ist weit schwerer löslich. Diese Säuren bilden sich auch, wenn man rauchende Schwefelsäure auf die früher von dem Vf. beschriebene (Ztschr. Chem. 1867. 534) *Cyanamido-Amidobenzoësäure* einwirken lässt. Ausser diesen beiden Sulphosäuren ist bereits eine dritte bekannt von gleicher Zusammensetzung, nämlich die von Limpricht und Uslar durch Reduction der Nitrosulphobenzoësäure mit Schwefelammonium erhaltene (C.-Bl. 1858. 530.) (J. f. prakt. Chem. [N. F.] 5. 244.)

W. Staedel, Ueber *Benzophenonsulphosäuren*. Benzophenon ist, wie bekannt, in Schwefelsäure löslich und wird durch Wasser aus dieser Lösung unverändert gefällt. Erwärmt man es dagegen mit Schwefelsäure einige Zeit nur gelinde, so wird aus der entstandenen Lösung durch Wasser nur wenig oder gar kein Bezophenon gefällt. Rascher findet diese Veränderung bei Anwendung rauchender Schwefelsäure statt. Die saure Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt, giebt nach dem Eindampfen Krystalle von benzophenondisulphosaurem Baryt, $C_{13}H_8O(SO_3)_2Ba$, welche wasserfrei und in Wasser nicht leicht löslich sind. (Aus diesem Salze wurden das Kali- und Natronsalz dargestellt, welche beide in Wasser leicht löslich sind, und noch nicht in schönen Krystallen erhalten werden konnten.) Ausserdem fand sich noch ein anderes Barytsalz in der Lösung, welches sich beim Eindampfen der Mutterlaugen abschied und sich dann erst beim längeren Erwärmen mit Wasser wieder löste. Vf. hat, obgleich er sich von der Reinheit nicht hat überzeugen können, einen solchen Niederschlag analysirt und gefunden, dass derselbe fast

eben so viel Barium enthält, wie das schön krystallisirende Barytsalz. Es scheinen demnach bei der Behandlung von Benzophenon mit rauchender Schwefelsäure mehrere isomere Benzophenonsulphosäuren zu entstehen. — Durch Schmelzen des benzophenondisulphosauren Kalis mit Kalihydrat wurde *Paraoxybenzoësäure* und ausserdem noch eine andere Säure erhalten, die in heissem, aber namentlich auch in kaltem Wasser viel löslicher ist, als jene. Die Paraoxybenzoësäure bildet aber das Hauptproduct der Reaction. Jedenfalls ist sie das Zersetzungsproduct der das schön krystallisirende Barytsalz liefernden Benzophenoldisulphos., welche Vf. demnach als *Benzophenonparadisulphosäure*, $SO_3H.C_6H_4.CO.C_6H_4.SO_3H$ betrachtet, in der SO_3H und CO die Stellung 1.4 in jedem der beiden Benzolringe einnehmen. Beim Schmelzen mit Kalihydrat verläuft die Zersetzung nach folgender Gleichung:

$$SO_3K.C_6H_4.CO.C_6H_4.SO_3K + 3KOH = C_6H\begin{cases}OH\\COOK\end{cases} + C_6H_5OH + 2K_2SO_3.$$

(Zeitschr. f. Chem. [N. F.] 7. 558.)

Peter Griess, Ueber einige Derivate der *Uramidobenzoësäure*. (J. prakt. Chem. [N. F.] 5. 227; C.-Bl. 1872. 264.)

H. Fresenius, Ueber das *Corallin*; nebst einer Bemerkung v. H. Kolbe (s. das ausführl. Referat in dieser Nr.)

H. Ritthausen, Verbindungen der Proteïnstoffe mit Kupferoxyd (s. das ausführl. Referat in dieser Nr.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

H. Köhler und **Schimpf** haben Versuche über das chemische Verhalten des *Phosphors zum Terpentinöl* und die *antidotarische Wirkung* des letzteren bei *Phosphorvergiftung* ausgeführt und die zuletzt von Personne gemachte Angabe, dass das gewöhnliche (sauerstoff- und wasserhaltige) Terpentinöl ein wirkliches Gegengift des Phosphors sei, bestätigt. Diese Wirkung beruht darauf, dass solches Terpentinöl mit dem Phosphor eine schon von Jonas beschriebene, aber nicht näher untersuchte unschädliche Verbindung eingeht, welche durch den Harn wieder ausgeschieden wird. Man erhält dieselbe, wenn man in 2 Pfd. gewöhnlichen Terpentinöls, welches auf 40° erwärmt wird, nach und nach 1½ Loth Phosphor einträgt, mit der Vorsicht, den Kolben vom Sandbade zu entfernen, wenn der Phosphor geschmolzen ist, und dann zu schütteln. Beim Erkalten scheidet sich etwas überschüssiger, schnell roth werdender Phosphor und ein Theil der Verbindung als krystallinische, wallrathähnliche Masse aus, welche man durch Lösen in Alkohol von dem Phosphor trennen kann. Die Mutterlauge giebt bei freiwilligem Verdunsten noch mehr von der krystallinischen Verbindung und erstarrt zuletzt vollständig. Die Krystalle werden dann abgepresst. Diese Verbindung entsteht blos aus sauerstoffhaltigem Terpentinöl; aus der Lösung von Phosphor in reinem Terpentinöl scheidet sich beim Erkalten der Phosphor unverändert wieder ab. Terpentinöl, welches längere Zeit im Lichte gestanden hat, entwickelt dagegen bei der Berührung mit Phosphor so viel Wärme, dass das Gemisch sich von selbst entzünden kann. Die Verbindung ist vollständig krystallinisch und weiss, reagirt sauer, lässt sich an der Luft nicht aufbewahren, sondern wird schnell klebrig und verwandelt sich in eine nach Kienöl riechende harzige Substanz, in welcher sich Phosphorsäure direct nachweisen lässt. Oberhalb 50° schmilzt sie unter Zersetzung zu einer gelblichen Harzmasse, bei 40° zersetzt sie sich im Wasserstoffstrome unter Entwicklung selbstentzündlichen Phosphor-Wasserstoffs. Sie löst sich in Alkohol, Aether, Petroleumäther, Benzol und Alkalien. Mit den Erden und Metalloxyden bilden sich unlösliche Salze. Die Analyse des Barytsalzes führte zu der Formel $C_{20}H_{15}PO_8Ba$. Vff. nennen diese Verbindung *terpentinphosphorige Säure*. Von dieser Säure vertragen Kaninchen und Hunde 0,03—0,3 Grm. (in alkoholischer Lösung) ohne irgend welche Intoxications-Erscheinungen; nur die Körpertemperatur sinkt. Die terpentinphosphorige Säure wird durch den eigenthümlich campherartig riechenden Harn abgeschieden und geht bei der Destillation desselben in das alkalisch reagirende Destillat über. Das Destillat reducirt Sublimat zu Kalomel und scheidet aus Silberlösung metallisches Silber ab; lässt man dasselbe Wochen lang an der Luft stehen, oder behandelt man es mit oxydirenden Substanzen, so lässt sich in ihm Phosphorsäure nachweisen. Ebenso verhält sich der Harn mit Phosphor vergifteter und mit Terpentinöl behandelter Thiere. Derselbe riecht nicht veilchenartig. Das Destillat besitzt einen starken Opodeldocgeruch, reducirt die genannten Metallsalze und giebt erst nach der Oxydation mit rauchender Salpetersäure Reaction auf Phosphorsäure. Ob auch chemisch reines sauerstoff freies Terpentinöl ein Antidot gegen Phosphor ist, bleibt weiterer Untersuchung vorbehalten. (Pharmac. Centralh. 13. 138.)

7. Analytische Chemie.

H. Fleck, Quantitative *Bestimmung des Ammoniaks in Brunnen und Flusswässern.* Vf. hat sich überzeugt, dass das Nessler'sche Reagens zur Ammoniakbestimmung auf massanalytischem Wege vollständig geeignet ist. Es ist, eine bestimmte Concentration und Alkalität vorausgesetzt, das genaueste Bestimmungs- und Erkennungsmittel für gelöste Ammoniakverbindungen. Die aus der Wirkung des Reagens auf die letzteren entstehende Verbindung hat eine constante, chemisch messbare Zusammensetzung. Letztere Verbindung scheidet sich bei Anwesenheit gelöster Kalk- oder Magnesiaverbindungen, oder feinvertheilter Mineralstoffe schnell und vollständig ab, löst sich mit grosser Leichtigkeit in einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natron und gestattet die Bestimmung des Quecksilbers in dieser Lösung, und damit indirect die Ammoniakbestimmung auf massanalytischem Wege. Hierauf folgt eine genaue Beschreibung der zur Feststellung dieser Resultate ausgeführten Versuche sowie eine specielle Anweisung zur Ausführung des Verfahrens. (J. prakt. Chem. [N. F.] 5. 263.)

Hugo Tamm, Ueber die Analyse der *Wismutharze* und *die Trennung* des *Wismuths von Kupfer*, *Arsen*, *Antimon* und *Blei*. (Chem. News. **25.** 85. 100.)

8. Technische Chemie.

Cl. Winkler, Die *Stellung der modernen Chemie zur metallurgischen Praxis.* (J. f. prakt. Chem. [N. F.] 5. 116.)

John Parry, Ueber die *Gase*, welche in den *Coaks* enthalten sind. (Chem. N. **25.** 98.)

E. v. Meyer, Ueber die in den Steinkohlen eingeschlossenen Gase (s. das ausführl. Referat in dieser Nr.)

R. F. Smith, Verwerthung der Nebenproducte im *Gaswasser.* (Chem. N. **25.** 91.)

H. Rheineck, Beitrag zur Kenntniss der Natur des *Anilinschwarz.* Das Anilinschwarz, wiewohl in der Farbentechnik, besonders im Baumwolldruck eine hervorragende Rolle spielend, hat bis jetzt das Interesse der wissenschaftlichen Chemiker noch nicht sehr in Anspruch genommen. Aus diesem Grunde wird dasselbe noch allgemein als ein indifferenter Körper angesehen. Wie bekannt, entsteht das Anilinschwarz durch Oxydation des Anilins und der Anilinöle. In seiner Bildungsweise ist es also analog derjenigen der übrigen Anilinfarbstoffe. Durch diese Oxydation ist immer eine Molecularcondensation durch mehrfaches Zusammentreten des Anilin-, Toluidin- etc. Moleküls bedingt. Dasselbe findet unzweifelhaft auch bei der Bildung des Anilinschwarz statt, wie aus Nachstehendem ersichtlich ist. Ferner sind diese Oxydationsproducte des Anilins und seiner Homologen, die Anilinfarbstoffe, immer noch basischer Natur. Auch das Anilinschwarz ist, wie Vf. gefunden hat, eine ausgesprochene Base. Was den Stickstoff betrifft, so verbleibt er entweder, wie bei dem Anilinroth, in dem neugebildeten Atomcomplex oder er tritt theilweise als Ammoniak aus. Letzteres scheint auch bei der Bildung des Anilinschwarz der Fall zu sein. Man könnte diese Base *Nigranilin* nennen, in ähnlicher Weise, wie man der Base des Anilinroths den Namen Rosanilin gegeben hat. Arm. Müller (C.-Bl. 1871. 288) hat das Anilinschwarz dargestellt durch Erwärmen eines Gemisches von 20 Grm. chlorsaurem Kali, 40 Grm. Kupfervitriol, 16 Grm. Salmiak, 40 Grm. salzsaurem Anilin und 500 C.-C. Wasser auf 60° C., wobei die Bildung eines Schwarz rasch erfolgte. Diesem so erhaltenen Körper giebt er die Formel $\Theta_{24}H_{14}N_2\Theta_{22}$, wonach dessen Molekül aus zwei Atomen eines oxydirten Anilins bestehen würde. Es ist aber möglich, dass diese Formel einer salzsäurehaltigen Substanz ihren Ursprung verdankt und in Folge dessen unrichtig ist. Der Geruch nach Trichlornitroform tritt auch bei des Vf. Bereitungsmethode des Anilinschwarz auf, und dürfte sich aus der Abspaltung von Methyl aus dem Toluidin erklären. Vf. hatte ein besonderes Interesse, die Bildung des Anilinschwarz unter den Verhältnissen zu studiren, wie es sich auf dem Gewebe bildet. Hiernach brachte er die Ingredientien der Druckfarbe, salzsaures Anilin, chlorsaures Kali und eine Spur Chlorkupfer mit einer beliebigen Menge Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zusammen. Die Recepte für diese Farbe enthalten alle Salmiak unter ihren Ingredientien. Die Versuche haben aber ergeben, dass mit, wie ohne Salmiak ein gleich schönes Schwarz erzielt wird, also der Salmiak ein unwesentlicher Bestandtheil in der Farbe ist und ohne Zweifel ganz entbehrt werden kann. In dem zu beschreibenden Versuche blieb also der Salmiak aus dem Gemisch der Reagentien. Dieses Gemisch wurde nun in einer Porcellanschale bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verdunsten gelassen und wiederholt befeuchtet, bis als Zeichen des vollendeten Processes ein trockenes, schwierig Wasser annehmendes, sammtschwarzes Pulver entstanden war. Anilinöl, Salzsäure und chlorsaures Kali waren zu gleichen Gewichtstheilen angewendet und am Schlusse der Verwandlung fand sich in der schwarzen Masse noch eine Menge unveränderter Krystalle von chlorsaurem Kali. Anilin dagegen war in der sauren wässrigen Lösung nicht mehr nachzuweisen, aber Ammoniak. Mit heissem Wasser ausgewaschen, war das schwarze Pulver ohne Rückstand

verbrennbar, wobei Anfangs der Geruch von Naphtylamin, dann der von Cyan auftrat. Das verwendete Anilinöl enthielt Toluidin und lieferte 120,5 p. c. des ausgewaschenen sammtschwarzen körnigen Pulvers. Die grosse Ausbeute sowohl, wie der Umstand, dass die auf dem Gewebe entwickelte Farbe dunkelgrün erscheint und erst nach dem Behandeln mit Alkalien dunkelviolett, führte den Vf. auf den Gedanken, das Anilinschwarz könnte eine Base sein und bei grünem Aussehen Salzsäure enthalten. Dieses hat sich bestätigt. Der dunkelgrüne Körper ist das salzsaure Salz des Anilinschwarz, der dunkelviolette die freie Base. Mit Soda und Ammoniak konnten 8,9 p. c. Salzsäure ausgezogen werden, wornach dem salzsauren Salz etwa das Aquivalent 410, und der freien Base 373,5 zukommt. Obige Formel von Arm. Müller hat 362. Diese Base hat die Eigenschaft, den Salzen des Anilins die Säure wegzunehmen. Ein Stückchen Baumwollgewebe, auf welchem eine sehr dünne Lage der dunkelvioletten Farbe hervorgebracht ist, färbt sich mit salzsaurem Anilin, selbst bei Gegenwart überschüssigen Anilins, sofort grün. Ein mit Anilinschwarz schwach gefärbtes Baumwollläppchen ist ein gutes Reagens auf Säuren und Alkalien, und kann abwechselnd dazu benutzt werden, ohne von seiner Farbe einzubüssen. Ist es durch eine Säure grün gefärbt und mit destillirtem Wasser gut abgewaschen, so wird es von einer so wenig alkalischen Flüssigkeit, wie das Brunnenwasser, ziemlich rasch wieder violet. Wird der schwarzgrüne Körper, also das nicht mit Alkalien behandelte Anilinschwarz, in conc. Schwefelsäure gebracht, so stösst er, wie jedes andere salzsaure Salz, Dämpfe von Salzsäure aus. Dabei löst er sich zu einer violetten Flüssigkeit, welche beim Verdünnen wieder einen schwarzgrünen Niederschlag, ohne Zweifel des schwefelsauren Salzes, giebt. Auch mit reinem Anilin hat Vf. den Versuch gemacht. 25 Grm. Anilin lieferten 28,7 Grm., also 114,8 p. c. Anilinschwarz. Da die Ausbeute hier viel geringer ist, als bei dem Toluidin enthaltenden Anilinöl, so möchte man annehmen, dass das Toluidin mit seinem ganzen Kohlenstoffgehalte in das Molekül des Anilinschwarz eintreten kann. Bei beiden Versuchen hatte sich eine so geringe Menge einer missfarbigen organischen Substanz gebildet, dass der Process der Anilinschwarzbildung als ein glatter angesehen werden kann. Da es Vf. unterliess, Salmiak zuzusetzen, so konnte er dessen Bildung beobachten und messen. Er fand in einem Falle $^1/_9$—$^1/_8$, in einem anderen ein kleineres Verhältniss des als Ammoniak ausgetretenen Stickstoffs zu dem des Anilinöls. (Polyt. J. **203**. 485.)

Michels, Statistische Notizen über die *Stassfurter Salzindustrie*. Im J. 1870 wurden von Stassfurt an Düngesalzen und Fabricaten der chemischen Fabriken (excl. Steinsalz und Lecksteine) versendet:

2036827 Ctr. gegen 1264200 Ctr. in 1869, also Zuwachs 61 p. c.

Davon sind	960055	Ctr.	Fabricate der chemischen Fabriken für technische Zwecke (Chlorkalium, schwefels. Kali, Kieserit, Chlormagnesium, Bittersalz, Glaubersalz),
	83000	„	Carnallitrohsalze direct von den Salzwerken an Fabriken und Gewerbe,
also	1043055	Ctr.	für gewerbliche Zwecke,
	993772	„	für die Landwirthschaft zu Düngezwecken,
Summa	2036827	Ctr.	wie oben.
Von den	1043055	„	für gewerbliche Zwecke gingen:
	557055	„	ins Ausland via Hamburg, Bremen und Lübeck (England, Amerika, Schweden, Dänemark, Russland, Frankreich, Italien, und Spanien).
	403000	„	blieben im Inlande nebst Oesterreich, Niederlande und Nordfrankreich.
Der gesammte Export betrug	825039	Ctr.,	
davon ab obige	557055	„	für technische Zwecke,
bleiben	267984	„	für Düngesalz-Export incl. Kainit.
Da im Ganzen	933772	„	Düngesalze versendet worden sind u. davon der Export betrug
	267984	„	so blieben im Inlande (incl. Oesterreich, Niederlande u. Nordfrankreich)
	725788	Ctr.	Düngesalze.

Der Versandt der gesammten 2036827 Ctr. vertheilt sich, wie folgt:

825039	Ctr.	Export via Schönebeck-Hamburg, Bremen und Lübeck,
477511	„	blieben in der Provinz Sachsen und in Anhalt,
118087	„	gingen nach dem Königreich Sachsen und nach Oesterreich,
205105	„	gingen nach der Provinz Schlesien und Posen,
70397	„	gingen nach der Provinz Brandenburg,
93532	„	gingen nach der Provinz Pommern und Preussen,
88743	„	gingen nach Braunschweig, Hannover und Oldenburg,

	161492 Ctr.	gingen nach der Rheinprovinz, Westphalen incl. Nordfrankreich und Niederlande,
	19874 „	gingen nach Hessen, Thüringen etc.,
	4300 „	gingen nach Baden,
	4720 „	gingen nach Bayern,
	18027 „	gingen nach Mecklenburg, Schleswig-Holstein etc.,
Summa	2036827 Ctr.	wie oben.

Die Gesammtförderung der beiden Salzwerke (des königl. preussischen und herzogl. anhaltischen) betrug im Jahre 1870:

	5376356 Ctr.	Kalisalze (Carnallite),
	405553 „	Kainite und harte Salze,
Summa	5781909 Ctr.	

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, welche Bedeutung die Stassfurter Salzindustrie schon erreicht hat. Wie der Salztransport sich sehr bedeutend gehoben hat, so ist es auch mit dem von Kohlen etc. (Ztschr. d. Ver. d. Ingenieure 1872. 16. 92; Polyt. Journ. **204**. 76.)

Verbindungen der Proteïnstoffe mit Kupferoxyd,

von

H. Ritthausen.

Aus fast allen Flüssigkeiten, welche Proteïnstoffe gelöst enthalten, fällt Kupfervitriollösung diese beinahe vollständig aus, sobald Säuren oder Aetzalkalien, die zur Auflösung verwandt wurden, nur in geringem Ueberschusse zugegen sind. Der Niederschlag ist flockig und bläulichweiss und löst sich bei geringem Zusatze von Kali leicht mit schwach röthlichvioletter Färbung auf. Fährt man nun mit dem Zusatze von Kupferlösung und Kali in kleinen Mengen fort, so lange sich der Niederschlag, welcher sich mehr und mehr blau färbt, noch völlig klar in Kali mit blauvioletter Farbe löst, so erhält man zuletzt eine intensiv blau gefärbte flockige Verbindung des Proteïnkörpers mit Kupferoxyd, welche von diesem das Maximum, womit er sich zu verbinden vermag, aufgenommen hat. Die Substanz kann, da sie völlig unlöslich ist, in Wasser leicht durch Decantiren, zum Theil auch auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen werden; wenn jedoch der Proteïnkörper merklich löslich ist in Wasser, so wird beim Auswaschen ein Theil davon gelöst, während das Kupferoxyd zurückbleibt, und es entsteht dann eine Verbindung, die reicher an diesem Oxyd ist als sie ursprünglich war. Auch aus ursprünglich trüben Flüssigkeiten lässt sich die Verbindung in reinem Zustande darstellen, indem der erzeugte Niederschlag zuletzt in möglichst wenig Kali gelöst, die Lösung filtrirt oder durch Decantiren bei niederer Temperatur geklärt und darnach durch Neutralisiren mit einer Säure gefällt wird; bei Vermeidung eines Ueberschusses an Säure fällt die Verbindung vollständig aus, doch bleibt bei manchen Proteïnstoffen eine geringe Menge dieser letzteren, aber kein Kupfer, in Auflösung. Die Niederschläge werden, nachdem sie genügend, d. h. bis zum Verschwinden der Reaction der Säure des zur Fällung angewandten Kupfersalzes im Waschwasser ausgewaschen sind, entweder direct über Schwefelsäure getrocknet oder es wird zuvor durch Behandlung mit Alkohol, zuletzt mit absolutem Alkohol, das Wasser hinweggenommen und dann über Schwefelsäure getrocknet. Trocknen der wasserhaltigen Substanzen in der Wärme ist insofern nachtheilig, als die Löslichkeit derselben in Kali oder Natron dadurch theilweise oder ganz aufgehoben wird, und muss darum vermieden werden. In der zuerst angegebenen Art getrocknet, schrumpfen sie zu dichten hornartigen, dunkelgrünen oder schwarzgrünen Massen zusammen, wogegen man sie bei der anderen angebenen Trocknungsweise als lockre, leicht zu pulvernde, amorphe blaue Materien erhält. Enthält der Proteïnkörper Phosphorsäure, wie z. B. Legumin, so geht diese mit in die Verbindung über; es wird beim Auflösen in Kali kein phosphorsaures Kupfer abgeschieden, vielmehr entsteht eine völlig klare Lösung auch bei Gegenwart einiger Mengen an Säure, die durch Neutralisiren mit einer anderen Säure wieder mit ausgefällt wird.

Vf. hat zunächst nur die Verbindungen der verschiedenen Formen des Pflanzencaseïns: Legumin, Conglutin u. Glutencaseïn dargestellt: A. I. Legumin aus Erbsen, blau, löst sich nicht völlig klar, doch leicht in sehr verdünnter Kalilauge mit blauvioletter Farbe. II. Legumin aus Saubohnen (Vicia faba), wird, wie das vorige Präparat, von sehr verdünnter Kalilauge leicht zu blauvioletter Flüssigkeit gelöst. III. Legumin aus Hafer (Avenin), Farbe des Präparates blaugrün. Leicht löslich, wie

die vorigen Präparate. B. IV. Verbindungen des Conglutins. Die mit dieser Substanz erhaltenen Kupferverbindungen enthielten, wie sich ergab, die ursprüngliche Substanz nicht völlig unverändert, denn bei Prüfung der durch Fällung der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure erhaltenen und eingedampften Mutterlaugen fand sich, dass diese etwas Ammoniak enthielten, entstanden durch die zersetzende Wirkung des überschüssigen Kalis. Ohne Zweifel lassen sich bei einiger Modificirung der Darstellung Producte erhalten, welche die ursprüngliche Substanz unverändert enthalten, doch hat Vf. bis jetzt weitere Versuche nicht ausgeführt. Da das Conglutin etwas löslich ist in Wasser, so wäscht sich ein geringer Theil davon weg. C. V. Verbindungen des Glutencaseïns. Hierzu wurde ein aus Dinkel- u. Speltkleber erhaltenes Präparat benutzt, welches die Zusammensetzung 50,98 C, 6,71 H, 17,31 N, 25,00 O + S hatte.

	I.	II.		III.		IV.						V.		
		a	b	a	b	a	b	c	d	e	f	a	b	c
C	42,60	42,70	—	41,47	43,66	43,19	42,69	42,71	42,39	43,32	42,81	43,14	44,42	43,48
H	5,76	5,83	—	5,41	5,80	5,77	5,86	5,67	5,82	5,92	5,99	5,78	5,69	5,72
N	14,08	14,30	—	13,72	14,39	15,22	15,07	14,67	14,62	15,31	15,07	14,14	14,64	14,70
S	0,73	0,83	—	—	20,66 (S + O)	—	—	—	—	—	1,26 ?	—	—	—
O	20,11	19,41	—	—		—	—	—	—	—	21,16	—	—	—
CuO	15,51	13,61	14,10	—	13,53	11,60	13,61	—	—	11,18	13,38	14,01	—	15,23
Asche	1,21	3,32	3,05	—	1,96	2,16	0,93	—	—	1,37	0,43	2,04	—	0,57

Berechnet man aus diesen Analysen die Zusammensetzung der entsprechenden Proteïnverbindungen, so erhält man:

	I.	II.		III.		IV.						V.		
		a	b	a	b	a	b	c	d	e	f	a	b	c
C	51,16	51,38	—	51,53	51,30	50,00	49,92	50,01	49,87	49,54	49,77	51,42	51,41	51,64
H	6,92	7,01	—	6,72	6,81	6,66	6,62	6,52	6,84	6,78	6,95	6,82	6,73	6,79
N	16,90	17,21	—	17,05	16,91	17,58	17,62	17,18	17,20	17,50	17,48	16,85	16,95	17,38
S+O	25,02	24,45	—	24,68	24,88	25,76	25,84	26,29	26,09	26,18	25,80	24,91	24,91	24,19

Die Zusammensetzungen dieser Verbindungen nach früheren Analysen sind folgende:

	I.	II.	III.	IV.
C	51,40	51,25	50,63	50,83
H	7,10	7,03	7,49	6,92
N	16,87	17,16	17,16	18,40
O	24,28	24,16	22,93	23,24
S	0,35	0,40	0,79	0,91

Die procentige Zusammensetzung des Glutencaseïns ist oben angegeben. Diese Resultate führen zu der Annahme, dass die betr. Körper Verbindungen der Proteïnstoffe mit Kupferoxyd sind. Dass dieses unter Ausscheidung einer entsprechenden Menge Wasser aus dem Proteïnkörper als näherer Bestandtheil in denselben eintrete, kann wenigstens mit genügender Sicherheit noch nicht daraus gefolgert werden, obwohl einige der Resultate dafür zu sprechen scheinen. Die Menge des in die Verbindung eingehenden Kupferoxydes ist für jeden einzelnen der Proteïnkörper eine bestimmt begrenzte. Die Verbindungen werden durch Säuren leicht zersetzt, indem diese das Kupferoxyd auflösen und den Proteïnkörper, sofern derselbe in der im Ueberschusse angewandten Säure nicht löslich ist, unverändert zurücklassen, rein und frei von Kupfer. Da nun die gelösten Proteïnkörper durch Kupfersalzlösung unter Zusatz einer entsprechenden Menge Kali zumeist gefällt und in eine schwer lösliche Verbindung übergeführt werden, so lassen sie sich auf diese Weise häufig aus gemischten Flüssigkeiten darstellen und vielleicht auch direct quantitativ bestimmen. Der kupferoxydhaltige Proteïnkörper ist sehr leicht ver-

brennlich, wenigstens vollständig verbrennlich in Sauerstoffgas; bei an und für sich sehr schwer verbrennlichen Substanzen, wie Legumin u. a., kann es daher nützlich sein, um sie in für die Analyse geeignetem Zustande zu erhalten, sie in die Kupferverbindung überzuführen, sobald ihre Löslichkeitsverhältnisse dies überhaupt zulassen. (Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 5. 215.)

Ueber das Corallin,

von

H. Fresenius; H. Kolbe.

Mit diesem Namen bezeichnet Vf. nur denjenigen Farbstoff, welcher zuerst von Kolbe und Schmitt durch Einwirkung von Schwefelsäure und Oxalsäure auf Phenol dargestellt wurde, und der, wie in der neueren Zeit bestimmt ausgesprochen, verschieden von der Runge'schen Rosolsäure ist. Uebrigens ist jener Farbstoff im Handel und der Industrie bereits unter dem Namen Corallin hinreichend bekannt. Es kam dem Vf. darauf an, zunächst Versuche über die Darstellung von Farbstoffen aus Phenol u. ähnlichen Körpern nach dem Kolbe-Schmitt'schen Verfahren, sowie aus Rosanilin nach dem Caro-Wanklyn'schen Verfahren auszuführen, ferner ein Reinigungsverfahren derselben zu ermitteln und endlich die Frage über die Identität oder Nichtidentität der verschiedenen *Rosolsäure* genannten Körper zu entscheiden. Zuerst ergab sich, dass die von Kolbe und Schmitt angegebenen Mengenverhältnisse zur Darstellung des Corallins in der That die höchste Ausbeute geben, also 1 Gwthl. krystallisirter Oxalsäure auf $1^1/_2$ Gwthl. krystallisirten farblosen Phenols und 2 Gwthl. englischer Schwefelsäure. Man erhielt hiernach beispielsweise aus 500 Grm. Phenol 841 Grm. des Farbstoffes. Uebrigens zeigte es sich, dass es für die Darstellung des Farbstoffes von keiner Bedeutung ist, ob man Meta- oder Paraphenolsulphosäure anwendet. Ferner wird nachgewiesen, dass das wirksame Agens bei der Entstehung des Farbstoffes aus dem Phenol nicht Kohlensäure, sondern das nascirende Kohlenoxyd ist, da unter anderen derselbe Farbstoff auch unter Anwendung von Ameisensäure (st. Oxalsäure) erhalten wurde. Nach dem Kolbe-Schmitt'schen Verfahren lassen sich ebenso wie aus Phenol auch aus *Phenol* und *Anisol* ähnliche rothe Farbstoffe gewinnen. Um über die Darstellung des rothen Farbstoffs aus Rosanilin nach Caro-Wanklyn's Methode Aufschluss zu erhalten, löste Vf. Rosanilin oder Fuchsin (essigs. oder salzs. Rosanilin) in Wasser und so viel Salzsäure, dass das drei Mol. HCl enthaltende Rosanilinsalz entsteht; fügt man nun dieser Lösung so lange feingepulvertes salpetrigsaures Kali hinzu, bis der Geruch nach salpetriger Säure auch nach dem Umschütteln nicht mehr verschwindet, so ist das Rosanilin in eine Azoverbindung übergeführt, die sich beim Kochen mit mehr Wasser und Salzsäure in einen rothen Farbstoff, welcher sich flockig ausscheidet und zu einem cantharidenartig grün goldglänzenden Harze zusammenschmilzt, und in Stickstoff, der sich reichlich entbindet, spaltet. Eine Isolirung der entstandenen Azoverbindung des Rosanilins gelang nicht. Auch als man mit einer conc. Lösung von Kaliumdichromat versetzte (wie Caro für Azoverbindungen vorgeschlagen hat), erhielt man zwar einen krystallinischen Niederschlag, der höchst explosive Eigenschaften zeigte, sich dem Beobachter aber so zu sagen unter den Händen zersetzte. — In folgender Weise ist es dem Vf. gelungen, den Kolbe-Schmitt'schen Farbstoff in krystallinischer Form darzustellen. Die durch 5—6 stündiges Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure erhaltene Masse wird in heisses Wasser gegossen, es scheidet sich dann sofort ein prächtig cantharidenartig grün glänzendes Harz ab, während die Flüssigkeit sich gelbroth färbt. Man kocht unter Erneuerung des verdampfenden Wassers, bis der Geruch nach Phenol völlig verschwunden ist, und lässt erkalten; es scheidet sich dabei noch eine ziemlich erhebliche Menge des Corallins in prächtig orangerothen Flocken aus. Die ganze Masse wird nun durch Filtriren mit der Bunsen'schen Luftpumpe von der Flüssigkeit befreit und mit kaltem Wasser gewaschen, bis zum Verschwinden der sauren Reaction. Der so erhaltene rohe Farbstoff wird mit überschüssiger Magnesia usta zusammengerieben, die Masse wiederholt mit Wasser ausgekocht (bis keine intensiv rothe Lösung mehr entsteht), filtrirt, und das Filtrat mit gepulvertem reinen Salmiak versetzt. Unter gelinder

Ammoniakentwicklung scheidet sich ein prachtvoll carminrother Niederschlag aus, der wechselnde Mengen von Magnesia enthält. Er wird auf einem Filter gesammelt, vermittelst der Bunsen'schen Wasserluftpumpe von der Flüssigkeit befreit und mit geringen Mengen einer conc. Lösung von Salmiak in Wasser gewaschen. Nach mehrmaliger (mindestens dreimaliger) Wiederholung dieses Verfahrens erhält man den Magnesianiederschlag rein. Als Kriterium für die Reinheit diente die Reaction mit Ferridcyankalium (eine alkalische Lösung des rohen Corallins färbt sich auf Zusatz von Ferridcyankalium dunkler, während bei dem reinen Präparate eine dunklere Färbung nicht eintritt). Zersetzt man die so erhaltene reine Magnesiaverbindung mit Salzsäure, so nimmt das sich ausscheidende Corallin bereits eine, wenn auch undeutliche Krystallform an. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig erhält man es in schön ausgebildeten Krystallen. Ebenso gelang es den Caro-Wanklyn'schen Farbstoff krystallisirt zu erhalten. Verwendet man nämlich zur Darstellung desselben ganz reines Rosanilin oder Fuchsin, so scheidet sich ein geringer Theil des entstehenden Productes beim Abkühlen der Flüssigkeit, welche man zur Zersetzung der Azoverbindung gekocht hat, in gut ausgebildeten Krystallen aus, welche denen des aus Alkohol krystallisirten Corallins ähnlich sehen. Diese Krystalle sonderte man mechanisch von der grossen Masse des harzförmig ausgeschiedenen Farbstoffs und verwandte sie zur Analyse u. Bestimmung des Schmelzpunktes.

Der Kolbe-Schmitt'sche Farbstoff krystallisirt in reinem Zustande aus Alkohol in langen, fadenförmigen, in einander verfilzten, scharlachrothen Nadeln von grossem Glanze. Aus Eisessig krystallisirt er in prächtigen, roth durchscheinenden, dunkelgrün reflectirenden Prismen, welche von P. Groth gemessen wurden. Krystallsystem rhombisch, Combination des Prismas $p = \infty P$, eines zweiten Prismas, nicht näher zu bestimmen, der Abstumpfung $b = \infty \breve{P} \infty$ und bei einigen am Ende das Doma $q = \breve{P} \infty$. Axenverhältniss: $a:b:c = 0,541:1:0,354$ (wo c die Verticalaxe). Spaltbar deutlich nach oP. Der Schmelzpunkt liegt bei 156°. Die Krystalle sind elektrisch höchst erregbar. Die Analyse gab Zahlen für die Formel $C_{40}H_{38}O_{11}$. Diese lässt sich mit der von Dale und Schorlemmer (C.-Bl. 1872. 100) in eine gewisse Uebereinstimmung bringen, es ist nämlich: $2(C_{20}H_{14}O_3) + 5H_2O = C_{40}H_{38}O_{11}$. Die genannten Chemiker haben a. a. O. auf diese Beziehung bereits aufmerksam gemacht und haben dieselbe dadurch zu erklären gesucht, dass sie annehmen, die von Fresenius analysirte Substanz (C.-Bl. 1871. 502) habe noch Krystallwasser enthalten. Bevor indess nicht die nöthigen Krystallwasserbestimmungen gemacht worden sind, muss diese Ansicht von Dale und Schorlemmer als eine Hypothese angesehen werden, die allerdings die Bildung des Farbstoffes auf eine wunderbar einfache Reaction zurückführen würde, welche Dale u. Schorlemmer durch die Gleichung $3(C_6H_6O) + C_2O_3 = C_{20}H_{14}O_3 + 2H_2O$ interpretiren. Vf. weist indess auf einen Punkt hin, in welchem sich der von Dale u. Schorlemmer untersuchte Farbstoff sehr wesentlich von dem seinigen unterscheidet; die beiden genannten Chemiker geben nämlich an, dass ihre Substanz bis auf 200° erhitzt werden kann, ohne zu schmelzen, während die obige, wie angegeben, bei 156° schmilzt. Diese Verschiedenheit erweckt Zweifel, ob Dale und Schorlemmer dieselbe Substanz in Händen gehabt haben, besonders da sie ihre krystallisirte Substanz auf einem anderen Wege gewonnen haben als Vf., und zwar aus einem Handelsproducte. Der Farbstoff löst sich in kaltem Wasser nur wenig, mehr in heissem, mit gelber Farbe; fügt man aber ein Alkali, Ammoniak oder eine alkalische Erde in freiem Zustande oder an Kohlensäure gebunden hinzu, so nimmt die Lösung eine prachtvoll purpurrothe Farbe an und ist im Stande, noch grössere Mengen des Farbstoffes aufzulösen. Alkalische Lösungen des nicht gereinigten Farbstoffes werden durch Zusatz von Ferridcyankaliumlösung dunkler gefärbt. Caro und Wanklyn schreiben dies auf Rechnung beigemengten Leukocorallins, welches durch genanntes Agens in Corallin übergeführt werde. Vf. bemerkt hierzu, dass ihm diese Schlussfolgerung nicht nothwendig zu sein scheint, da auch Phenol in alkalischer Lösung durch Zusatz von Ferridcyankalium dunkel gefärbt wird, wovon er sich durch besondere Versuche überzeugt hat, es könnte also diese dunklere Färbung eben so gut von noch beigemengtem Phenol herrühren. In Alkohol, besonders in siedendem, wie auch in Aether und Essigsäure (Eisessig) löst sich der Körper leicht mit gelbbrauner bis dunkelrothbrauner Farbe, je nach der Concentration der Lösung; auch in Phenol ist er ziemlich löslich und zwar mit rother bis rothbrauner Farbe, Chloroform und Benzol lösen nur siedend geringe Mengen des Farbstoffes, in Schwefelkohlenstoff ist er ganz unlöslich. — Der Caro-Wanklyn'sche Farbstoff sieht, besonders krystallisirt, dem Kolbe-Schmitt'schen sehr ähnlich. Bis jetzt ist es dem Vf. noch nicht gelungen zur Messung geeignete Krystalle zu erhalten. Der Schmelzpunkt der krystallisirten

Substanz liegt bei 158°. Die Analyse ergab Zahlen für die Formel $C_{26}H_{28}O_{10}$. Wie man sieht, ist die Zusammensetzung des Caro-Wanklyn'schen Farbstoffes von der des Kolbe-Schmitt'schen ganz verschieden, die beiden Körper sind somit nicht identisch. Das Verhalten beider Substanzen gegen Lösungsmittel ist allerdings analog, wie sie auch viele sonstige Aehnlichkeiten im äusseren Ansehen und in manchen Reactionen haben; nur durch diese Aehnlichkeiten ist es zu erklären, dass man die beiden Farbstoffe so lange für identisch gehalten hat. Als einen bemerkenswerthen Unterschied zwischen beiden Körpern hebt Vf. noch hervor, dass der aus Rosanilin erzeugte Farbstoff in alkoholischer Lösung durch Zusatz einer conc. Lösung von saurem schwefligsauren Natron nicht entfärbt wird, während dies bei dem aus Phenol erzeugten der Fall ist. (J. f. prakt. Chem. [N. F.] **5**. 184.)

H. Kolbe bemerkt zu vorstehendem Artikel: Bringt man die von Fresenius gef. procentische Zusammensetzung des reinen krystallisirten Corallins mit der Wahrnehmung in Verbindung, dass, wie es scheint, zu dessen Entstehung aus Phenol nascirendes Kohlenoxyd nothwendige Bedingung ist, so gewinnt dadurch die Vermuthung einigen Halt, das Corallin möge formylirtes Phenol, d. h. Phenol sein, in welchem ein Atom Formyl HCO die Stelle von ein Atom Wasserstoff des Phenols einnimmt. Die Bildung des Formyls würde durch directe Vereinigung dieses einen Wasserstoffatoms mit nascirendem Kohlenoxyd unschwer zu erklären sein, und die Umwandlung also im Sinne folgender Gleichung geschehen: $C_6H_5OH + Cl = C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\HCO\end{matrix}\right\}OH$. Dieser Formel des Corallins entspricht die procentische Zusammensetzung (ber. n. $C_7H_6O_2$ 68,8 C, 4,9 H und 26,3 O; gef. 68,9 C, 5,3 H und 25,7 O.) (J. f. prakt. Chem. [N. F.] **5. 204.**)

Ueber die in den Steinkohlen eingeschlossenen Gase,

von

E. v. Meyer.

Die untersuchten Steinkohlen sind folgende: A. Zwickauer Kohlen. I. Schichtenkohle aus 700 Mtr. Tiefe. Frischer Anbruch. Sehr dichte, ausgezeichnet schieferige Kohle. II. Schichtenkohle aus 690 Mtr. Tiefe, 5 J. lang dem Wetterstrom ausgesetzt. Das Aussehen dieser Kohle dem von I höchst ähnlich. III. Zechkohle aus 680 Mtr. Tiefe. Frischer Anbruch. IV. Zechkohle aus 656 Mtr. Tiefe. Dem Wetterstrom 1 1/2 J. ausgesetzt. V. Lehekohle aus 560 Mtr. Tiefe. Frischer Anbruch. VI. Lehnkohle aus 690 Mtr. Tiefe. dem Wetterstrom 5 J. ausgesetzt. Dieselbe hatte ein verwittertes Aussehen, war bröcklich. Schieferung undeutlich. B. Kohlen aus der Plauen'schen Formation. VII. Harter Schiefer. VIII. Weicher Schiefer. IX. Maschinen-Schiefer. C. Westphälische Kohlen. X. Aus der Zeche „Zollverein.“ XI. Aus der Zeche „Consolidation.“ Beide echte Fettkohlen, bei der Leuchtgasfabrication sehr beliebt. D. Bochumer Kohlen. XII. Aus einer Reihe von Flötzen der Fettkohlenpartie. Von jeder Sorte standen frisch gebrochene und Jahre lang dem Wetterstrome ausgesetzte Kohlen zur Verfügung. Die ersteren sind in der Tabelle als frisch, die letzteren als alt bezeichnet. XIII. Sonnenschein. XIV. Dickebank. XV. Präsident. XVI. Wilhelm. XVII. Franziska. XVIII. Leonhard.

Um die Gase auszutreiben, wurden die Kohlen in etwa nussgrossen Stücken mit siedendem, ausgekochtem Wasser benetzt und dann sofort in einen mit heissem, ebenfalls luftfreiem Wasser gefüllten Kolben eingetragen. In diesen wurde ein Gummistopfen eingesetzt, der das untere Ende einer offenen Glasröhre umschloss, deren anderes Ende mittels eines zweiten Gummistopfens in den unteren verengten Theil einer oben offenen, mit ausgekochtem Wasser gefüllten Schale mündete. Die entweichenden Gase wurden in einer in der Schale umgestürzten Röhre gesammelt und nach deren Füllung sofort über Quecksilber aufbewahrt oder eingeschmolzen. Um vergleichende Be-

stimmungen der eingeschlossenen Gasmengen auszuführen, wurden gewogene, annähernd gleiche Mengen der verschiedenen Kohlen in ausgekochtes und schnell abgekühltes Wasser eingetragen und die Gase durch Erwärmen bis zur Erschöpfung der Kohlen ausgetrieben, gesammelt u. gemessen.

Nummer der Kohle	CO_2	O	N	CO	CH_4	C_2H_6	d. Schwefels. absorbirbar	100 Grm. Kohle liefert C.C.
I. frisch	2,42	2,51	23,17	—	71,90	—	—	38,0
II. a. Gas sogl. gesammelt	16,70	4,90	55,15	—	3,17	18,61	1,47	18,2
II. b. G. 1 W. später gesammelt	11,40	3,80	60,98	—	3,44	18,88	1,50	
II. c. G. 2 Wochen nach b. ges.	12,10	1,10	65,16	—	3,19	16,85	1,60	
III.	4,02	0,62	50,36	—	45,00	—	—	25,5
IV.	2,25	0,70	23,89	—	73,16	—	—	18,6
V.	0,60	Spur	48,00	—	51,40	—	—	54,8
VI. a. G. sogleich gesammelt	7,62	2,44	50,75	—	15,88	22,35	0,96	13,6
VI. b. G. 1 W. n. a. gesammelt	10,10	2,6	50,53	1,82	10,18	23,52	1,45	
VI. c. G. 2 Mon. n. b. gesammelt	11,18	2,82	67,99	—	—	16,36	1,65	
VII.	48,7	1,8	49,5	—	—	—	—	—
VIII.	38,2	1,2	60,6	—	—	—	—	—
IX.	54,9	1,2	43,9	—	—	—	—	—
X.	7,50	2,59	89,91	—	—	—	—	32,5
XI.	2,56	4,11	58,48	—	24,85	—	—	17,4
XII. frisch	4,87	2,66	75,82	—	16,65	—	—	50,6
XII. alt	11,12	2,88	78,60	—	7,40	—	—	43,2
XIII. frisch	2,18	2,12	70,51	—	25,19	—	—	43,5
XIII. alt	15,84	3,06	74,53	—	6,57	—	—	41,2
XIV. frisch	5,82	1,99	60,62	—	31,57	—	—	59,2
XIV. alt	7,68	2,24	86,77	—	3,31	—	—	43,6
XV. frisch	1,30	1,60	66,85	—	30,25	—	—	54,4
XV. alt	4,35	3,35	81,18	—	11,12	—	—	39,2
XVI. frisch	2,02	0,90	86,43	—	10,65	—	—	54,5
XVI. alt	2,15	3,14	91,28	—	3,43	—	—	30,6
XVII. frisch	3,72	0,39	90,19	—	5,70	—	—	42,0
XVII. alt	8,49	3,57	87,94	—	Spur	—	—	36,4

Aus diesen Analysen ergiebt sich, dass mit Ausnahme der Zwickauer Kohlen II. und VI. alle übrigen untersuchten Kohlen durch die in ihnen eingeschlossenen Gase keine auffallenden Eigenthümlichkeiten verrathen. Die Gase der meisten Kohlen zeigen sich analog zusammengesetzt den sorgfältig untersuchten Grubengasen. Während bei diesen der Stickstoffgehalt mehr zurücktritt, erreicht er in vielen der hier untersuchten Gase eine beträchtliche Höhe, ohne dass der Sauerstoffgehalt zunähme. Die Frage nach dem Ursprunge des Stickstoffes in den Grubengasen ist vielfach erörtert worden. G. Bischof (Lehrb. d. chem. u. phys. Geologie I. 732) glaubt annehmen zu müssen, dass derselbe in solchen Emanationen, welche mit Ueberwindung des Atmosphärendruckes hervorbrechen, nicht aus der Luft herrühren könne, sondern Product der Verwesung sein müsse. Da jedoch der freie Stickstoff niemals mit Sicherheit in den beim Verwesungsprocess auftretenden Gasen nachgewiesen ist, so liegt die Annahme viel näher, dieser Stickstoff sei schon bei der Bildung der Steinkohlen eingeschlossen worden. Was den in den eingeschlossenen Gasen enthaltenen Stickstoff betrifft, so ist nach des Vf. Erachten ebenfalls die Annahme gerechtfertigt, dass ein Theil desselben noch aus der Bildungsperiode der Kohlen herrühre. Der übrige Stickstoff stammt unzweifelhaft aus der Luft, die später zugetreten ist. Der hohe Stickstoffgehalt der meisten von den untersuchten Gasen ist deshalb interessant, weil sich in ihm aufs Deutlichste die bekannte Eigenschaft der Steinkohlen zu erkennen giebt, Sauerstoff an sich zu fesseln und zur Oxydation zu verwenden. Diese Function des Sauerstoffs, welche so bedeutungsvoll bei der Verwitterung ist, hat neuerdings Richters (C.-Bl. 1870. 245. 543) gründlich

studirt; derselbe hat nachgewiesen, dass der Sauerstoff vorwiegend zur Oxydation des von ihm so genannten disponibeln Wasserstoffes verwandt wird, während nur wenig Kohlensäure entsteht. Dass der Process in der That so verläuft, zeigt die Zusammensetzung der meisten Gase, welche Vf. analysirt hat; in denselben ist die Kohlensäuremenge bedeutend geringer, als sie sein würde, wenn aller Sauerstoff, welcher dem Stickstoffgehalte entspricht, zur Bildung von Kohlensäure verbraucht wäre. Einer scheinbaren Ausnahme begegnen wir bei Betrachtung der Zusammensetzung von den aus den Burgker Kohlen gewonnenen Gasen; in denselben steigt der Gehalt an Kohlensäure bis auf 54,9 p. c. Richters (C.-Bl. 1870. 245. 543) hat ebenfalls constatirt, dass schwefelkiesreiche Kohlen im höchsten Grade das Vermögen besitzen, Sauerstoff zu absorbiren. Da diese Kohlen besonders reich an Schwefelkies sind, so liegt die Vermuthung nahe, dass bei der grösseren Energie der Oxydation auch der Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydirt wurde.

Diese Betrachtungen zeigen, wie wichtig es ist, zur weiteren Aufklärung des Verwitterungsprocesses der Steinkohlen die Veränderung der in ihnen eingeschlossenen Gase zu verfolgen. Wenn auch in diesen Versuchen verwitterte Kohlen im eigentlichen Sinne nicht zu Gebote standen, da der Process der Verwitterung mit Hülfe der atmosphärischen Niederschläge viel energischer verläuft, als wenn die Kohlen dem Wetterstrom ausgesetzt sind, so zeigen sich doch zwischen den frischen und alten Kohlen durchgängig Unterschiede. In allen Fällen enthielten die frischen Kohlen mehr Gas, als die alten; bei den Zwickauer Kohlen ist diese Differenz am auffallendsten. Bei den westphälischen zeigte sich ausserdem constant eine Abnahme des Gehaltes an Grubengas, während ebenso gleichmässig die Kohlensäure zugenommen hat, wenn auch nicht entsprechend dem verschwundenen Grubengas. Die Analyse der Zwickauer Kohle IV (alt) zeigt eine Vermehrung des Gehaltes von Grubengas; dieselbe ist jedoch nur relativ, da die eingeschlossene Gasmenge geringer ist, als die der Kohle III, die demselben Flötze angehört. Regelmässige Verschiedenheiten, welche durch die geognostische Lagerung der Kohlen bedingt sind, konnten in den eingeschlossenen Gasen nicht gefunden werden. Der Gedanke liegt nahe, die Kohlen der jüngsten Flötze müssten die reichlichsten Gasmengen enthalten. Wie die obige Zusammenstellung zeigt, wird diese Vermuthung nicht bestätigt. Dass dagegen bedeutende Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der Gase auftreten, auch wenn diese von Kohlen eines und desselben Flötzes eingeschlossen waren, beweisen die Untersuchungen der aus den Zwickauer Kohlen II und VI gewonnenen Gase, die durch die Anwesenheit des Aethylwasserstoffes ausgezeichnet sind. Es ist sicherlich nicht zufällig, dass in den Gasen beider Kohlen als constanter Begleiter des Aethylwasserstoffes ein durch Schwefelsäure absorbirbarer höherer Kohlenwasserstoff auftritt. Sollte dieser, wie aus einigen Analysen hervorzugehen scheint, Butylen sein, so wird man kaum umhin können, dasselbe als Product der trockenen Destillation der Steinkohlen anzusehen. Dasselbe ist auch in dem Petroleum aufgefunden worden, welches vorwiegend Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_n H_{2n+2}$, zu welcher auch der Aethylwasserstoff gehört, enthält. Wenn man für die Entstehung des Erdöls die Einwirkung einer höheren Temperatur voraussetzt, so muss man ähnliche Bedingungen annehmen, um das Auftreten von Aethylwasserstoff und Butylen zu erklären. Ist diese Annahme richtig, so ist ferner die Vermuthung nicht zu gewagt, dass das von den Kohlen II und VI. eingeschlossene Gas einst vorwiegend aus Aethylwasserstoff, der vielleicht mit Stickstoff gemengt war, bestanden habe. Bei Nachlassen der höheren Temperatur konnte wieder ein normaler Umsetzungsprocess stattfinden, durch welchen Grubengas gebildet wurde. Die Kohlen waren sodann Jahre lang dem Wetterstrom ausgesetzt in einer Tiefe, in welcher eine weitere Veränderungen begünstigende Temperatur herrschte. Nehmen wir an, dass diese Umwandlungen nicht bis in die innersten Hohlräume, welche Aethylwasserstoff enthielten, vordringen konnten, so wäre eine Erklärung der Analysen möglich, welche Vf. von den aus der alten Lehekohle (VI, a, b u. c) gewonnenen Gasen mitgetheilt hat. Bei diesen wurde constatirt, dass mit der Zeit eine fortwährende Abnahme des Grubengasgehaltes stattfand, während Aethylwasserstoff in geringem Maasse sich verminderte. Nach zwei Monaten war das Grubengas vollständig verschwunden. Die Kohle bot während dieser Zeit der Verwitterung eine grosse Oberfläche dar; so wurde allmälig das im Anfang noch vorhandene Grubengas entfernt, während das weniger zugängliche Aethylwasserstoffgas zum Theil erhalten blieb. Sind diese Betrachtungen richtig, so könnte man, geleitet von der Zusammensetzung der eingeschlossenen Gase, einen Einblick in die geologische Vergangenheit mancher Kohlen gewinnen, und so würde man sich die Kenntniss von Verhältnissen verschaffen, welche uns bei der chemischen Gewichtsanalyse der Kohlen vollständig entgehen. (J. f. prakt. Chem. [N. F.] 3. 144.)

Kleine Mittheilungen.

Bessemern auf der Königin-Marienhütte bei Zwickau. Man schmilzt das zu einer Charge erforderliche graue Roheisen (4800—5000 Kil.) in einem mit Ventilator und gespeisten Krigar'schen Cupoloofen mit grossem Sammelherde während 2 Stunden ein, leitet dasselbe sehr hitzig in die geneigte Bessemerbirne, deren Boden 7 Formen mit je 7 cylindrischen Windröhren von 1 Centimeter Durchmesser hat, und bläst mit steigender Pressung bis zu 1 Mtr. Quecksilberdruck während 12 Min. direct nach schwedischer Manier auf Stahl, ohne rückzukohlen. Bei der energischen Oxydation verläuft die Periode des Feinen, der Schlackenbildung durch Verbrennen des Siliciums und Mangans unter gleichzeitigem Uebergang des Graphits in chemisch gebundenen Kohlenstoff sehr unmerklich in die Kochperiode, indem sich Silicium, Mangan und Kohlenstoff, welche dem Eisen an Oxydabilität vorangehen, unter sich aber wenig differiren, rasch oxydiren. Hauptsächlich durch spektroskopische Beobachtungen wird der Verlauf des Processes beurtheilt. Die von vornherein ziemlich leuchtende Flamme nimmt gegen Ende einen sonnenartigen, dem Auge fast unerträglichen Glanz an und während der Höhe des Kochens zeigt sie einen dicken braunen Manganrauch. Während der ganzen Chargendauer ist im Spektroskop die leuchtend gelbe Natriumlinie wahrnehmbar, nach einiger Zeit treten im Rothen und Violetten die Linien des Lithium und Kalium auf, etwa 2 Min. nach Beginn des Blasens erscheinen auf der Grenze des Gelben und Grünen bestimmt begrenzte gelbe Manganlinien, und kurze Zeit darauf im Grünen eine zweite ähnliche Liniengruppe und endlich auf der Grenze des Grünen und Blauen eine dritte Gruppe, von demselben Metalle herrührend. Gleichzeitig mit der zweiten Gruppe im Gelbgrünen zeigt sich die einzelne Manganlinie im Violetten und mit der dritten einzelne Linien im Blauen. Die einzelnen Erscheinungen verschwinden in umgekehrter Ordnung und das Verblasen der ersten gelben Gruppe bezeichnet die eingetretene Gaare. Durch Kippen der Birne wird der Wind abgestellt und durch Eintauchen einer kalten Eisenstange ins Metall Spiessproben genommen, aus Schlacke und einzelnen Stahlkügelchen bestehend. Nach dem Ablöschen in Wasser bietet die Schlacke einen porösglasigen Ueberzug, oberflächlich leberbraun, inwendig schmutzig zeisiggrau, die anhaftenden Stahlkörner haben eine vollständig kugelige Gestalt, silberweisse Farbe, sind beim Aushämmern sehr ductil und ohne Kantenrisse bis zum 5—6fachen Durchmesser auszuplatten. Die manganreiche Schlacke ist einer Eisenhohofenschlacke sehr ähnlich. Da dieselbe nur wenig Eisenoxydul, gar nicht aber Eisenoxyduloxyd enthält, so muss beim Frischen entgegen der gewöhnlichen Annahme, die Oxydation des Siliciums, Mangans und Kohlenstoffes ausschliesslich durch die Gebläseluft stattfinden, nicht durch Eisenoxyduloxyd. Zur Abkühlung des Metallbades, welches bei dem rapiden Verlaufe des Processes eine sehr hohe Temperatur angenommen hat, fügt man vor dem Giessen 150—200 Kil. kalter Stahlabgänge von der eigenen Arbeit in die Birne. Man hat 9 p. c. Abbrand. Die Güsse werden unter einem Dampfhammer von 15000 Kil gedichtet. Ausser Bessemerstahl erzeugt man aus Weisseisen durch Puddeln sehniges Stabeisen und erhält durch Paquetirung von Bessemerstahl, Feinkorneisen und sehnigem Eisen, Rohschienen. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. 31. 151.)

Ueber die Bestimmung des Eisens in Hohofenschlacken. Da es bei der Roheisenerzeugung oft von Wichtigkeit sein kann, diejenige Eisenmenge, welche chemisch gebunden in die Schlacke übergeht, leicht und vollständig kennen zu lernen, zumal dieser Eisengehalt bisweilen nicht so ganz unbedeutend ist und möglicher Weise durch Aenderungen der Beschickung und des Ofenganges vermindert werden kann, so dürften einige in dieser Richtung angestellte Versuche nicht ganz ohne Interesse sein. Die grösste Schwierigkeit war dabei, ohne allzu grosse Arbeit die Schlacke vollständig zu zerlegen, da dies bekanntlich mit gewöhnlichen Säuren im Allgemeinen nicht erreicht werden kann. Dies gilt vorzugsweise von den krystallinischen Schlacken, während sich die glasigen etwas leichter zerlegen lassen. Der glasige Theil einer Schlacke, fein pulverisirt und mit Chlorwasserstoffsäure erwärmt, liefert eine Kieselsäuregallerte, der krystallinische Theil derselben Schlacke dagegen wird von der Säure nur unbedeutend angegriffen. Mit Fluorwasserstoffsäure würde man wohl Alles zerlegen können, aber da diese Säure besondere Apparate zur Bereitung und Aufbewahrung nöthig hat, so ist sie hierzu weniger zweckmässig. Am vortheilhaftesten erschien dagegen die Anwendung von Fluorammonium, welches ohne Schwierigkeit bereitet und aufbewahrt und mit dessen Hilfe die Zerlegung der Schlacke leicht und vollkommen auf nachstehende Weise erzielt werden kann. Die fein geriebene Schlacke wird im Platintiegel mit dem 3- bis 4fachen Gewichte von Fluorammonium gemengt. Der Tiegel wird im Wasserbade erhitzt unter allmäligem Zusatze von Schwefelsäure, bis alles Kochen aufhört, und dann im Sandbade, bis die Schwefels. abzudampfen beginnt. Nachdem der Tiegel abgekühlt, setzt man Wasser hinzu und ausser Gyps muss sich Alles auflösen. Der unlösliche Rückstand wird abfiltrirt u. gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr auf Eisen reagirt. Das Filter wird mit Zink im Kolben erhitzt, so dass sich Eisenoxyd in Oxydul reducirt, oder bis ein Tropfen der Lösung von einer Rhodankaliumlösung nicht mehr roth gefärbt wird, hierauf wird der Eisengehalt durch Titrirung mit Chamäleonlösung bestimmt. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. 31. 113.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 20. **Chemisches Central-Blatt.** 15. Mai 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist $7\frac{1}{3}$ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Post-anstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

Charles R. C. Tichborne, Ueber die Einwirkung von Wärme auf *übersättigte Salzlösungen*. (Chem. News **25.** 123.)

Charles Tomlinson, Ueber die Einwirkung niedriger Temperaturen auf *übersättigte Lösungen von Glaubersalz*. (Chem. News **25.** 102.)

L. C. de Coppet, Ueber die Einwirkung niedriger Temperaturen auf die sog. *übersättigte Kochsalzlösung*. (Chem. News **25.** 135.)

Henry H. Croft, Eine eigenthümliche *Bildung von Ozon*. Vf. hat zu wiederholten Malen beobachtet, dass, wenn man eine Lösung von *Jodsäure* bis zur Syrupdicke abdampft, so dass sie zu krystallisiren beginnt, in dem Augenblicke der Krystallisation die über der Lösung befindliche Luft alle Reactionen auf Ozon giebt. Er vermag diese Ozonisirung der Luft nicht zu erklären. Die Angabe von Sterry Hunt, dass dieselbe wohl eine Folge einer partiellen Desoxydation sein möge, ähnlich wie bei der Zersetzung der übermangansauren Salze, ist unstatthaft, da die krystallisirte Säure vollkommen farblos bleibt, was nicht der Fall sein könnte, wenn ein niederes Oxyd des Jods entstanden wäre. (Chem. News **25.** 87.)

C. J. Woodward, Apparat zur *Verbrennung von Diamanten* als *Vorlesungsversuch*. Durch den durchbohrten Kork eines Literkolbens führt man zwei andere isolirte stärkere Leitungsdrähte senkrecht bis etwa in den halben Flaschenbauch hinab, welche mit ihren oberen Enden mit den Polen einer galvanischen Batterie in Verbindung gesetzt werden können, die unteren Enden sind etwas auseinander gebogen und durch einen schmalen Streifen dünnen Platinbleches verbunden. Auf dieses legt man den zu verbrennenden Diamant. Der Kork hat ausserdem noch zwei Durchbohrungen, die eine zum Einleiten von Sauerstoff, die andere zum Ableiten des Gases. Letztere ist mit einem Gasableitungsrohre verbunden, welches in Kalkwasser taucht. Man beginnt den Versuch, indem man, nachdem der Diamant an seinen Ort gebracht ist, den Ballon mit kohlensäurefreiem Sauerstoff füllt, und schliesst dann den elektrischen Strom ab. Indem sich der Diamant durch den glühenden Platinstreifen entzündet und mit lebhaftem Glanze verbrennt, erfolgt eine Trübung des Kalkwassers. (Chem. News **25.** 127.)

Andrew Scott erhielt durch *Einwirkung von Salpetersäure auf Kohle* eine Verbindung, welche aus mehr als 80 p. c. Kohlenstoff, 2—3 p. c. Wasserstoff und überdies hauptsächlich aus Stickstoff bestand. Es ist ein schwarzer, amorpher, leicht in Alkohol, Wasser u. Aether löslicher Körper, sehr zerfliesslich, in einigen Tagen aus der Luft gegen 20 p. c. Wasser absorbirend, welches durch Erhitzen auf dem Wasserbade leicht wieder auszutreiben ist. Auf dem Platinbleche erhitzt, verbrennt er rasch. Im Röhrchen erhitzt, schmilzt er, bläht sich stark auf und entwickelt salpetrige Dämpfe. Er verbindet sich mit Alkalien und seine Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge. In wässeriger Lösung wird er auch durch Salzsäure und Schwefelsäure gefällt. Vf. hat diesen Körper aus Weidenkohle,

aus Kohle von Paraffinöl, aus Knochenkohle und auch aus mineralischer Kohle erhalten. (Chem. News **25**. 77.)

O. Loew bemerkt, dass der von Paterno (C.-Bl. 1872. 83) als neu beschriebene *Chlorbromkohlenstoff*, CCl_3Br, von ihm, allerdings nach einem abweichenden Verfahren, schon 1869 dargestellt worden ist. Er nannte ihn Carbontrichlorbromid (C.-Bl. 1869. 824) und erhielt ihn durch Zersetzung des Trichlormethylsulphonbromids. (Chem. News **25**. 95.)

J. H. Gladstone und **Alfr. Tribe**, Ueber die *Zersetzung von Wasser durch Zink* in Verbindung mit einem negativen Metalle. Reines Zink vermag das Wasser selbst bei 100° nicht zu zersetzen. Davy liess auf Wasser 2 Tage lang ein Zinksilberelement einwirken, ohne wahrnehmbare Mengen von Wasserstoff erhalten zu haben; Buff dagegen hat gezeigt, dass sich geringe Spuren von Gas bei gewöhnlicher Temperatur entwickeln, wenn man ein Zinkplatinpaar in Wasser taucht. Die Vff. hatten bei verschiedenen Versuchen die Beobachtung gemacht, dass Zink in Verbindung mit Kupfer schon bei gewöhnlicher Temperatur, aber noch besser beim Erwärmen oxydirt wurde. Sie führten, um den Vorgang genauer zu erörtern, eine besondere Versuchsreihe aus. Zinkblech wurde in eine verdünnte Kupferlösung getaucht, in welcher es sich mit schwammigem Kupfer überzog. Das Metall wurde darauf mit destillirtem Wasser gewaschen und in eine Flasche mit destillirtem Wasser gebracht, die mit einer Gasableitungsröhre versehen war. Kleine Bläschen von Wasserstoff begannen sich alsbald zu entwickeln und Zinkoxyd wurde gebildet. 2 Versuche wurden quantitativ ausgeführt, indem man das Gas alle 24 Stunden (in einigen Fällen nach 48 Std.) mass. Zu dem einen Versuche (A) diente ein Blech von 2,6 Meter Länge und 5 Cmtr. Breite, 33,4 Grm. Schwere, zum anderen (B) ein Blech von 1 Mtr. Länge.

Tage	Mittl. Temperatur	Versuch A		Versuch B	
1.	12,8	117,1	C.-C.	49,6	C.-C.
2.	12,2	93,8	„	37,5	„
3.	11,7	73,8	„	27,6	„
4.	11,1	66,2	„	24,7	„
5,6.	10,0	49,3 (×2)	„	17,5 (×2)	„
7.	8,9	41,1	„	14,9	„
8.	10,5	40,9	„	15,8	„
9.	10,0	40,9	„	14,8	„
10.	7,8	33,8	„	10,3	„
11.	6,7	28,0	„	9,4	„
12, 13.	6,1	21,9 (×2)	„	7,7 (×2)	„
14.	6,1	20,1	„	7,6	„
15.	7,2	31,1	„	10,3	„
16.	10,0	30,0	„	10,2	„
17.	8,3	29,4	„	8,5	„
18.	6,7	20,0	„	7,6	„
19, 20.	6,1	17,2 (×2)	„	5,7 (×2)	„
21.	4,4	20,0	„	6,6	„
22.	5,0	15,3	„	4,8	„
44.	10,0	20,5	„	5,5	„
45, 46.	10,5	22,5 (×2)	„	6,5 (×2)	„
47.	11,1	22,3	„	6,5	„
48.	11,1	24,1	„	8,1	„
49.	11,1	20,5	„	7,4	„
82.	10,0	18,0	„	4,7	„
83.	10,0	18,9	„	6,1	„
84.	10,0	14,0	„	5,1	„

Wie man sieht, hatten die beiden Versuche Monate lang einen ganz ähnlichen Verlauf. Die Wasserstoffentwicklung wurde allmälig schwächer und zeigte sich in unverkennbarer Weise abhängig von der Lufttemperatur. Durch mikroskopische Beobachtung ergab sich, dass das Gas nicht am Zink, sondern an den Kupferkrystallen sich entwickelte. Eine andere Versuchsreihe wurde mit einer Combination von Zink und Platin ausgeführt, indem man das Zinkblech in Platinchlorid tauchte und rein abwusch. Hierzu diente ein Blech von nur 0,6 Mtr. Länge. Folgendes sind die Resultate:

Tag	Mittl. Temp.	Gasvol.		Tag	Mittl. Temp.	Gasvol.
1.	11,7 C.-C.	143,6	C.-C.	6.	10,8	21,0
2.	11,4 „	93,6	„	7.	9,4	17,0
3, 4.	10,0 „	38,8 (×2)	„	8.	7,7	12,3
5.	8,6 „	26,0	„			

Hiernach war die erste Einwirkung ungefähr fünfmal so stark als bei Anwendung von Kupfer, aber die Abnahme der Gasentwicklung war eine weit raschere, ohne Zweifel, weil sich das Zink rascher mit einer Oxydschicht bedeckt hatte. — Um sich zu vergewissern, dass die Gasentwicklung nicht durch den im Wasser vorhandenen freien Sauerstoff verursacht würde, wiederholte man die Versuche mit vollständig ausgekochtem Wasser und erhielt bei einer mittleren Temperatur von 9° C. nach 24 Stunden 40 C.-C. Gas. Hierbei wurde zugleich der Einfluss höherer Temperatur studirt. Bei 100° C. entwickelten sich während 10 Min. 123,5 C.-C. Man tauchte dann den Apparat unter Wasser, worauf die Gasentwicklung wieder schwächer wurde. Nach 2 Tagen wurde abermals bis 100° erhitzt u. 93,4 C.-C. in 10 Min. erhalten; nach abermals 2 Tagen entwickelten sich 64,1 C.-C. und nach nochmals 3 Tagen 132,1 C.-C. in den ersten 30 Minuten, dann 108,4 C.-C. in den zweiten, 94,3 in den dritten und 89,9 in den vierten. (Chem. News **25**. 145.)

F. Moigno, Freiwillige *Explosion von chlorsaurem Kali mit Phosphor*. Wenn man fein zerriebenes chlorsaures Kali gleichmässig auf ein Stück Papier sträut und darüber eine Auflösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff giesst, so erfolgt, sobald der Schwefelkohlenstoff verdampft ist, eine sehr heftige Explosion, ähnlich derjenigen, welche entsteht, wenn man ein kleines Stück Phosphor und etwas chlorsaures Kali mit einem Hammer schlägt. Man darf zu diesem Versuche wegen der Heftigkeit der Explosion nur geringe Mengen anwenden. (Chem. News **25**. 82.)

William Skey, Ueber die *alkalische Reaction des kohlensauren Kalkes*. Erwiderung gegen Tichborne (C.-Bl. 1870. 690.). (Chem. News **25**. 147.)

J. Eneu Loughlin, Darstellung von *metallischem Mangan*. Vf. unterwarf verschiedene Methoden, welche zu diesem Zwecke empfohlen worden sind, einer Prüfung. Das von Deville vorgeschlagene Verfahren (Erhitzen von Braunstein mit $^1/_{10}$ seines Gewichtes Zuckerkohle in einem Kalktiegel 3 Stunden lang auf Weissglühhitze) giebt ein bräunliches, sehr bröckliches Product, welches ein spec. Gew. von 7,95 besitzt, heftig auf Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoffgas einwirkt und in gepulvertem Zustande das Wasser bei 92° kaum zersetzt; aber nach abermaliger Erhitzung und Pulverisirung diese Zersetzung bei etwa 65° leicht bewirkt und dann das spec. Gew. 7,98° zeigt. Die Methode von Brunner, nach welcher die Reduction durch Natrium ausgeführt wird, lieferte dem Vf. keine befriedigenden Resultate. Unter Aufwand von viel Zeit und Mühe vermochte er nur 5 Grm. eines metallischen Körpers von grosser Härte und dem spec. Gew. 7,20 und einem Glanze, ähnlich dem weissen Gusseisen, darzustellen. Die besten Resultate erhielt er unter Einschlagung der folgenden beiden Wege: 1. 50 Grm. reines Manganoxyd aus kohlens. Mangan bereitet, wurde mit 25 Grm. Cyankalium und 15 Grm. Thierkohle gemischt, in einen kleinen Porcellantiegel gebracht, dieser in einen grösseren Tiegel gesetzt und 4 Stunden lang bei Weissglühhitze erhalten. Nach dem Erkalten fand sich in dem Tiegel eine dunkle, fast schwarze, wenig zusammenhängende Masse, die an einigen Stellen Metallglanz zeigte; spec. Gew. 7,94. Die ganze Masse wurde hierauf gepulvert, mit eiskaltem Wasser gewaschen und von Neuem 2 Stunden lang auf Weissglühhitze erhalten; man erhielt eine bröckliche Masse vom spec. Gew. 7,99 und bräunlich schwarzem, glänzendem Aussehen, welche das Wasser bei 37° C. langsam zersetzte, auf Schwefelsäure lebhaft einwirkte und keine Spuren von Krystallisation zeigte. 2. 50 Grm. Mangansuperoxyd wurden mit 10 Grm. gepulverter Thierkohle gemischt, mit Ricinusöl zu einem Teige gerieben, zu kleinen Kugeln geformt und dann in einem feuerfesten Tiegel 1 Stunde lang bei Weissglühhitze erhalten. Das Reductionsproduct war fast schwarz, wenig zusammenhängend, vom spec. Gew. 4,84. Die Masse wurde fein zerrieben, mit Thierkohle gemischt und abermals 2 Std. lang der Weissglühhitze ausgesetzt, worauf man eine schwarze, dem Roheisen ähnliche, noch weniger zusammenhängende Masse als die vorige erhielt, deren spec. Gew. 7,96 betrug. Dieses Product wurde zum 3. Male mit Thierkohle gemischt und $1^1/_2$ Stunden lang bei Weissglühhitze erhalten, wonach sie ein braunrothes Ansehen erhalten hatte und dem Wismuthglanze ähnlich schien; spec. Gew. 7,98. Das Product wurde mit 10 Grm. Borax u. 5 Grm. Thierkohle 2 Stunden lang weissglühend erhalten und nach dem Erkalten zeigte es unfehlbare Spuren einer begonnenen Schmelzung. In der Farbe ähnelte es dem Wismuth und erschien auf dem Bruche wie Roheisen; spec. Gew. 7,993. In trockner Luft veränderte es sich kaum. In feuchter Luft lief es leicht an und bedeckte sich mit schwarzbraunem Pulver, auf Schwefelsäure wirkte es heftig ein unter Entwicklung von Wasserstoffgas und zersetzte das Wasser bei 37° langsam, dagegen lebhaft beim Sieden. (Chem. News **25**. 139.)

A. H. Allen, Ueber die *Metazinnsäure* und Bestimmung des Zinns. Bei den mancherlei Widersprüchen, die in den Lehrbüchern über die Löslichkeitsverhältnisse der Metazinnsäure in Säuren zu finden sind, sah sich Vf. veranlasst, diesen Gegenstand einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen und fand, dass die Säure, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf metallisches Zinn erhalten wird, zu einem grossen Theile in conc. Chlorwasserstoffsäure löslich ist. Metazinnsäure ist vollständig löslich in con. Schwefelsäure u. durch Zusatz von Wasser fällt aus dieser Lösung gewöhnliches Zinnsäurehydrat und nicht Metazinnsäure, wie man gewöhnlich annimmt, so dass also durch die Einwirkung von

Schwefelsäure auf Metazinnsäure diese in gewöhnliches Zinnsulphat, $Sn(SO_4)_2$, übergeht, welches sich durch Wasser in Zinnsäurehydrat, SnH_2O_3, zersetzt. Wenn man aber die Flüssigkeit kocht, so entsteht Metazinnsäure und die Fällung des Zinns ist vollständig. Diese Umwandlung in Zinnsulphat macht die Reaction für analytische Zwecke geeignet, indem nach Zusatz von starker Salzsäure die Lösung stark mit Wasser verdünnt werden kann, ohne sich zu zersetzen, so dass man durch Weinsäure, Ammoniak und Magnesiasalz Phosphorsäure und Arsensäure leicht neben Zinn auffinden kann. Vf. beschreibt hierauf einige andere analytische Processe, bei denen diese Reaction anwendbar ist und schliesst mit einigen Bemerkungen über die Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn- und Goldlegirungen und auf die Zusammensetzung des Cassiuspurpurs, den er als eine Verbindung von Zinnsäure mit Goldoxyd und Zinnoxydul ($Au_2SnO_3,SnSnO_3 + 4aq$) auffasst. (Chem. News **25**. 128. 170.)

Alfr. H. Allen, Ueber die *Löslichkeit von Gold, Goldnitrat und -Sulphat.* Erhitzt man pulvrig gefälltes Gold mit übermangansaurem Kali und conc. Schwefelsäure einige Minuten lang, so erhält man nach dem Verdünnen mit Wasser eine Lösung, die reichliche Mengen Gold enthält, was sich durch Oxalsäure und Eisenoxydul darthun lässt. Vf. bemerkt, dass das übermangansaure Salz rein und völlig frei von Chlorid war, woraus folgt, dass das Gold in der Lösung als schwefelsaures Salz enthalten ist. Wendet man anstatt der Schwefelsäure Salpetersäure an, so finden sich in der Lösung nur geringe Spuren von Gold. (Platin wird unter gleichen Bedingungen nicht gelöst, was um so bemerkenswerther ist, da das Platin wohl charakterisirte und beständige Sulphate bildet und mit Silber legirt in Salpetersäure ziemlich löslich ist.) — Wenn man Goldoxyd mit starker Salpetersäure erhitzt, so soll man, wie allseitig angegeben wird, eine Lösung erhalten, aus der sich durch Verdünnung mit Wasser das Gold vollständig in Form von Goldoxyd abscheidet. Dies hat Vf. nicht bestätigt gefunden, indem er beim Verdünnen eine vollkommen klare und nahezu farblose Lösung erhielt, in welcher das Gold nothwendig als Nitrat vorhanden sein musste, denn eine Prüfung auf etwa vorhandenes Chlor mittels Silbernitrat ergab ein negatives Resultat. Die Goldlösung verhielt sich gegen die gewöhnlichen Reagentien in bekannter Weise und zersetzte sich nur allmälig unter Abscheidung von Goldoxyd. Rascher erfolgte die Zersetzung beim Erhitzen. — Uebergiesst man Goldoxyd mit conc. Schwefelsäure, so erhält man eine trübe Flüssigkeit, welche bei gelindem Erwärmen klar und gelblich wird. Anstatt aber, wie Gmelin angiebt, beim Verdünnen vollständig zersetzt zu werden, bleibt sie entweder ganz klar oder giebt nur einen purpurrothen Niederschlag von fein vertheiltem Golde. Die Lösung enthält Goldsulphat und giebt mit Zinnchlorür, Eisenvitriol und Oxalsäure die gewöhnlichen Goldreactionen. (Chem. News **25**. 85.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

C. Schorlemmer, Ueber die *normalen Paraffine.* Einige von den hier mitgetheilten Resultaten sind schon früher veröffentlicht worden (C.-Bl. 1870. 466 und 1871. 388). Dort wurde ausgeführt, dass die den normalen Paraffinen zugeschriebene Constitution (d. i. Aneinanderreihung der Kohlenstoffatome zu einer einfachen Kette) theils durch synthetische Darstellung derselben aus anderen normalen Verbindungen, theils durch Untersuchung der Oxydationsproducte der aus jenen dargestellten Alkohole festgestellt wurde. Die beste Methode, diese Alkohole zu bereiten, besteht darin, dass man einen Strom trocknen Chlorgases in den Dampf des siedenden Kohlenwasserstoffes leitet. Man erhält dadurch ein Gemenge eines primären und secundären Chlorides, welche durch Erhitzen mit Eisessigsäure und essigsaurem Kali auf 200° vollständig zersetzt werden. Das primäre Chlorid giebt das entsprechende Acetat und das secundäre spaltet sich einestheils in ein Olefin und in Chlorwasserstoff und verwandelt sich anderentheils in das Acetat des secundären Radicals. Behandelt man die Acetate mit alkoholischem Kali, so entstehen die Alkohole, welche durch fractionirte Destillation nur unvollständig zu trennen sind, da die Differenz zwischen ihren Siedepunkten nur 10° beträgt. *Pentan* oder *normaler Amylwasserstoff*, C_5H_{12}, bei 37—39° siedend, findet sich in beträchtlichen Mengen im pensylvanischen Petroleum. Der *secundäre Pentylalkohol* oder *Methyl-Propylcarbinol*, $(CH_3)C_3H_7)\}CHOH$ (Siedep. 120—122°), giebt bei der Oxydation *Methylpropylketon*, $(CH_3)(C_3H_7)\}CO$, welches bei fortgesetzter Oxydation in Essigsäure und Propionsäure zerfällt. Der *primäre Pentylalkohol* ist identisch mit dem normalen Amylalkohol, welchen Lieben u. Rossi aus normaler Buttersäure erhalten haben und giebt bei der Oxydation *normale Valeriansäure*, welche bei 184—187° siedet. — *Hexan* oder *normaler Hexylwasserstoff*, C_6H_{14}: 1. *Hexan aus Petroleum* (Siedep. 69—70°) giebt folgende Derivate: a. *Methylbutylcarbinol*, $(CH_3)(C_4H_9)\}CH.OH$ (Siedepunkt 140—142°), dessen Oxydationsproducte aus *Methylbutylketon*, $(CH_3)(C_4H_9)\}CO$, Essigsäure u. normaler Buttersäure bestehen; b. *primären Hexylalkohol* (Siedepunkt 150—155°), aus welchem Capronsäure, bei 201—204° siedend, erhalten wird. 2. *Hexan aus Mannit* wird erhalten durch Ein-

wirkung von Chlorwasserstoff und Zink auf das secundäre Hexyljodid aus Manna. Siedep. 71,5°; spec. Gew. 0,663 bei 17°. Die Derivate dieses Hexans sind dieselben, wie die des vorigen; die Siedepunkte derselben sind indess etwas höher als die der obigen Verbindungen, und überdies besteht eine merkliche Differenz zwischen den beiden Capronsäuren: Die aus Manna giebt ein gut krystallisirtes Bariumsalz, während die aus Petroleum nur ein im amorphen Zustande zu erhaltendes bildet; da aber die beiden secundären Alkohole normale Buttersäure geben, so muss die Constitution der beiden Hexane die gleiche sein. 3. *Dipropyl.* Dieser Kohlenwasserstoff wurde durch Einwirkung von Natrium auf primäres Propyljodid erhalten; Siedep. 69—70°, spec. Gew. 0,663 bei 17°. Die erhaltene Menge war für eine genaue Untersuchung zu gering; doch die Art der Darstellung weist darauf hin, dass der Körper dieselbe Constitution hat wie die beiden anderen Hexane. — *Heptan* oder *normaler Heptylwasserstoff*, C_7H_{16}; Siedep. 97,7—99°. Dieser Kohlenwasserstoff, welcher ebenfalls im Petroleum vorkommt, giebt einen secundären Alkohol (Siedep. 160—162°), welcher *Methylpentylcarbinol*, $(CH_3)(C_5H_{11})CH.OH$, ist, da das aus ihm erhaltene Keton bei der Oxydation Essigsäure und normale Valeriansäure giebt. Der primäre Heptylalkohol siedet bei 170—172°. Bei der Oxydation liefert er Oenantylsäure, welche bei 219—222° siedet und identisch mit der aus Ricinusöl erhaltenen ist. — *Octan* oder *normales Dibutyl*, C_8H_{18}, wird durch Einwirkung von Natrium auf normales Butyljodid erhalten. Es siedet bei 123—125°; spec. Gew. 0,7032 bei 17°. Da das Octan aus Methylhexylcarbinol, sowie das, welches Zincke aus primärem Octylalkohol erhielt, den gleichen Siedepunkt und das gleiche spec. Gew. haben, so ist es sehr wahrscheinlich, dass diese drei Kohlenwasserstoffe identisch sind. (Chem. News **26**. 133.)

C. Bischoff und **A. Pinner**, Ueber *Chloralcyanhydrat* und *Trichlormilchsäure*; *Crotonchloralcyanhydrat* und *Trichlorangelactinsäure*. Digerirt man starke wässrige Blausäure im Ueberschusse mit Chloral am Rückflusskühler und dampft die klar gebliebene Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, so erhält man ein dünnflüssiges Oel, das beim Erkalten leicht und schnell zu einer Krystallmasse aus farblosen Prismen erstarrt; in Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Als Spaltungsproducte lassen sich Chloroform, Ameisensäure und Blausäure nachweisen. Die Analyse lieferte Zahlen für die Formel

$$CCl_3—CH\left\langle\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}\right.$$

, *Chloralcyanhydrat*; Schmelzp. 60—61°. (Nachdem die Vff. in den Ber. d. Chem. Ges. **5**. 113 eine vorläufige Mittheilung über Entstehung dieses Körpers gegeben hatten, theilte E. Hagemann C.-Bl. 1872. 259 mit, dass er schon genauer mit den Eigenschaften dieses Chloralabkömmlings vertraut geworden sei und gab eine Beschreibung. Die Vff. haben sich daher nicht weiter eingehend mit diesem Gegenstande beschäftigt). Simpson und Gautier erhielten das entsprechende Vereinigungsproduct von Aldehyd und Blausäure, indem sie wasserfreie Blausäure und Aldehyd, in den Gewichtsverhältnissen nach berechneten Mengen, bei mässiger Wärme im zugeschmolzenen Rohre sich selbst überliessen. Es hatten sich beide Körper nach einiger Zeit zu einem farblosen Oele von 182° Sdpkt. vereinigt, das sich beim Destilliren jedoch wieder in seine Componenten zurückspaltete. Sie versuchten auch auf diesem Wege das Cyanid zu erhalten, jedoch ohne Erfolg. Lange Zeit blieb das Gemisch von Chloral und wasserfreier Blausäure ohne jede Veränderung. Nach einigen Wochen bräunte es sich und zuletzt verharzte es zu einer braunen zähen Masse, aus der sich kein reines Product abscheiden liess. — *Trichlormilchsäure*, $CCl_3—CH<^{OH}_{COOH}$. In gleicher Weise, wie Simpson u. Gautier die Verbindung von Blausäure u. Aldehyd in gewöhnliche Milchsäure überführten, gelang den Vff. bei der Chloralverbindung die Ueberführung in die entsprechende Säure. Sie digerirten dazu das Cyanid mit starker wässriger Salzsäure und zwar so lange, bis der Kolbeninhalt keine Cyanreaction mehr gab, worauf sie auf die vollständige Zersetzung des Cyanids schliessen konnten. Die Digestion geschah im Wasserbade bei mässiger Hitze, weil sich sonst leicht ein Theil des Cyanids in Chloral und Blausäure spaltet, welche letztere dann für sich in Ameisensäure übergeht, während ersteres unverändert bleibt. Das Chloral verflüchtigt sich dann beim Abdampfen mit den Wasserdämpfen und an seinem charakteristischen Geruche kann man die stattgehabte Zersetzung constatiren. Operirt man dagegen vorsichtig, so ist die Ausbeute an der entstehenden Säure eine fast vollkommen theoretische, wenn man von der geringen Menge, die sich mit Wasserdämpfen verflüchtigt, absieht. Nach dem Abdampfen der Flüssigkeit und Verjagen der Salzsäure liess sich aus dem zurückbleibenden Gemenge von Trichlormilchsäure und Salmiak erstere durch Aether trennen und nach dem Abdunsten des Aethers blieb die reine Säure als Syrup zurück, der, im luftverdünnten Raume der letzten Spuren des Aethers und Wassers beraubt, zu einer fast farblosen aus Prismen bestehenden Krystallmasse erstarrte. Schmelzp. 105—110°. Bei der Darstellung der Salze muss man jede Erwärmung der Säure durch Zusatz der Basen vermeiden, da diese ein Zerfallen bewirkt und zwar bei schwächeren Basen in Chloral und Ameisensäure, bei stärkeren in Chloroform und Ameisensäure, so dass das Chloral sich hierbei selbst wieder spaltet. Ein Auftreten von Glyoxylsäure, die zuerst

erwartet wurde, konnte nicht bemerkt werden. Dargestellt wurden das Ammoniumsalz, Kalisalz, Natronsalz, Zinksalz und der Aethyläther. Letzterer mit dem Schmelzp. 66—67°, in Wasser unlöslich von schwach aromatischem Geruche. *Crotonchloralcyanhydrat*, $CHCl=CCl-CHCl-CH<^{OH}_{CN}$, wird durch Digestion von Crotonchloral mit starker wässriger Blausäure erhalten; Krystalle, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich sind, noch leichter in Alkohol und Aether; Schmelzp. 101—102°. Wird das Cyanid mit sehr starker Salzsäure auf dem Sandbade am aufrecht stehenden Kühler digerirt, so wird es vollkommen zersetzt und zwar unter Bildung einer Säure, für die die Vff. aus gleich näher zu erörternden Gründen den Namen *Trichlorangelactinsäure* vorschlagen. $CHCl=CCl-CHCl-CH<^{OH}_{COOH}$. Rhombische Tafeln, in kaltem Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether nicht löslich. Aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden sie in schönen klinorrhombischen Krystallen mit messbaren Winkeln erhalten, von der Form der Gypskrystalle, auch in den charakteristischen, schwalbenschwanzartig verwachsenen Zwillingen. Schmelzp. 140°. Diese Verbindung wäre die dreifach chlorürte Milchsäure, welche der Angelicasäure entspräche und demgemäss die erste bis jetzt bekannte Milchsäure eines ungesättigten Aldehyds. Die Vff. schlagen vor, die chlorfreie Säure. die aus Crotonaldehyd zu erhalten hoffen, Angelactinsäure zu nennen und die obige Trichlorangelactinsäure. (Ber. Chem. Ges. 5. 208.)

Debus, Ueber die *Reduction von Oxaläther durch Natriumamalgam*. Vf. führt aus, dass bei der Oxydation von Alkohol eine Reihe höher oxydirter Verbindungen entsteht, nämlich zuerst Glykol, welcher zwei Hydroxyle enthält und dann allmälig in Glykolsäure, $C_2H_4O_3$, in Glyoxylsäure, $C_2H_2O_3$, und zuletzt in Oxalsäure, $C_2H_2O_4$, übergeht. Man sollte nun daraus schliessen, dass, wenn man umgekehrt Oxalsäure mit reducirenden Substanzen behandelt, dieselben Verbindungen, aber in umgekehrter Reihenfolge entstehen müssten. Von diesen Betrachtungen ausgehend wiederholte D. die Versuche von Friedländer (J. f. prakt. Chem. **93**. 65; C.-Bl. 1871. 595.), welcher durch die Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxaläther bei Gegenwart von Alkohol das Natriumsalz einer neuen einbasischen Säure erhalten hatte, die er *Glykolinsäure*, $C_2H_4O_4$, nannte. Vf. befolgte genau das von Friedländer angegebene Verfahren. Natriumamalgam wurde dem Oxaläther hinzugefügt, dann mit dem dreifachen Gewichte von absolutem Alkohol vermischt, bis keine Wärme mehr entwickelt und die Mischung dick wurde, wobei man übrigens für Abkühlung sorgte. Es ergab sich, dass auf jedes Molekül Oxaläther ungefähr 1 Mol. Natrium erforderlich war. Es wurde hierauf eine beträchtliche Menge von Aether und etwas Wasser hinzugefügt, wodurch sich das Gemisch in zwei Schichten theilte; die untere war dickflüssig und enthielt die Natronsalze der Säuren, die sich bei der Reaction gebildet hatten. Durch essigsaures Blei wurde ein Niederschlag erhalten, in welchem man *Weinsäure* nachwies. In dem durch Blei gefällten Theile der Lösung wurden die Natronsalze in die Kalksalze umgewandelt und durch fractionirte Krystallisation in 9 Theile zerlegt, welche man sämmtlich der Analyse unterwarf. Alle 9 Krystallisationen bestanden aus *glykolsaurem Calcium*. Auch die Mutterlaugen enthielten nur glykolsaure Salze, mit Ausnahme einer geringen Menge des Salzes einer unkrystallisirbaren Säure; Glykolinsäure konnte nicht aufgefunden werden. (Ch. N. **25**. 127. 153.)

A. W. Hofmann, Ueber die *Oxydationsproducte* der *Methyl-* und *Aethylphosphine*. *Monomethylphosphinsäure*, $(CH_3)H_2PO_3$, das Oxydationsproduct des Methylphosphins. Ein langsamer Strom von Methylphosphin wurde in rauchende Salpetersäure geleitet, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und zur Abscheidung der Phosphorsäure mit Bleioxyd gekocht. Es entstand ein in Wasser unlösliches Bleisalz, welches sich aber in Essigsäure auflöste und dabei nicht unerhebliche Mengen Bleiphosphat zurückliess. Wird diese essigsaure Lösung mittelst Schwefelwasserstoffes vom Blei befreit, so bleibt der neue Körper nach dem Verjagen der Essigsäure auf dem Wasserbade als eine ölige Flüssigkeit zurück, welche nach dem Erkalten bald zu einer weissen wallrathähnlichen Krystallmasse erstarrt. Die so gewonnenen Krystalle, welche sich in bestimmbaren Formen nicht erhalten liessen, sind hygroskopisch, aber nicht zerfliesslich. In Wasser lösen sie sich leicht; die Lösung röthet Lackmuspapier und besitzt einen angenehm sauren Geschmack. Die Krystalle lösen sich auch in Alkohol. In Aether sind sie etwas weniger löslich als in Alkohol; die alkoholische Lösung wird indessen durch Aether nicht gefällt. Bemerkenswerth ist die Stabilität der Substanz; dass sie von rauchender Salpetersäure nicht verändert wird, ergiebt sich schon aus ihrer Darstellung, allein sie lässt sich zum Oefteren selbst mit Königswasser eindampfen, ohne die geringste Veränderung zu erleiden. Die neue Verbindung schmilzt bei 105°, sie ist, zum grossen Theil wenigstens, ohne Zersetzung flüchtig; bei sehr starkem Erhitzen aber entwickelt sich etwas brennbares Gas, und es bleibt ein Rückstand von wenig Phosphorsäure, dem mehr oder weniger Kohle beigemengt ist. Die neue Substanz ist eine wohlcharakterisirte Säure. Sie bildet zwei Reihen von Salzen nach den Formeln $(CH_3)HMPO_3$ und $(CH_3)M_2PO_3$. Dargestellt wurden

das *Silbersalz*, $\Theta H_3Ag_2P\Theta_3$, weisser amorpher in Wasser nahezu unlöslicher Niederschlag; *Bleisalz*, $(\Theta H_3)_2PbP_2\Theta_6$, weisser in Wasser nahezu unlöslicher, in Essigsäure löslicher Niederschlag; *Bariumsalz*, $(\Theta H_3)_2H_2BaP_2\Theta_6$, weisses aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Krystallpulver, in Wasser leicht löslich. — *Dimethylphosphinsäure*, $(\Theta H_3)_2HP\Theta_2$. Mit diesem Namen bezeichnet Vf. eine Säure, welche aus der secundären Methylbase durch die Einwirkung der Salpetersäure entsteht. Für die Darstellung der Verbindung wurde die salzsaure Lösung von Dimethylphosphin angewendet, welche man erhält, wenn man das Rohproduct der Einwirkung des Jodphosphoniums auf das Jodmethyl nach dem Austreiben des Methylphosphins durch Wasser, mit Alkali destillirt und das entwickelte Dimethylphosphin in Chlorwasserstoffsäure leitet. Vermischt man diese Lösung mit rauchender Salpetersäure, so erhitzt sich die Flüssigkeit unter Entwickelung von salpetersauren Dämpfen zum Sieden. Die conc. saure Lösung wurde zur Entfernung der Salpetersäure mehrmals mit Salzsäure eingedampft; alsdann auch letztere, soweit als thunlich, durch Erhitzen verjagt und die Flüssigkeit schliesslich zur Entfernung aller Salzsäure mit Silberoxyd gesättigt und die von dem Chlorsilber abfiltrirte Silbersalzlösung durch Schwefelwasserstoff gefällt. Diese Lösung, von Neuem auf den Wasserbade eingedampft, erstarrt allmälig zu einer weissen, paraffinartigen, an der Luft schwach braun werdenden Krystallmasse, welche in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich ist. Diese Lösungen haben eine entschieden saure Reaction. Die Krystalle schmelzen schon bei 76°; bei höherer Temperatur verflüchtigen sie sich ohne Zersetzung; das Destillatinsproduct zeigt denselben Schmelzpunkt wie die undestillirte Säure. Die Dimethylphosphinsäure bildet nur eine Reihe von Salzen von der Formel $\Theta_2H_6MP\Theta_2 = (\Theta H_3)_2MP\Theta_2$. Dargestellt wurden das *Silbersalz*, $(\Theta H_3)_2AgP\Theta_2$; freie verfilzte weisse Nadeln, ausserordentlich löslich in Wasser, sehr wenig löslich in absolutem Alkohol und Aether; *Bariumsalz*, wurde nur nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade als ein klarer Firniss erhalten, der durch Berührung mit einem harten Körper undurchsichtig wird und Neigung zur Krystallisation zeigt, in Weingeist löslich; *Bleisalz*, dem vorigen äusserlich sehr ähnlich. *Aethylphosphinsäure*, $(\Theta_2H_5)H_2P\Theta_3$. Darstellung, Aussehen und Eigenschaften dieser durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Aethylphosphin gebildeten Säure gleichen in jeder Beziehung denen des entsprechenden Methylphosphinkörpers. Die Aethylverbindung schmilzt schon bei 44° und lässt sich ebenfalls destilliren. Sie ist gleichfalls in Wasser ausserordentlich löslich, wird aber Anfangs nur schwer von Wasser benetzt. Durch theilweise Sättigung der Säure mit Silberoxyd und Fällung der conc. Flüssigkeit mit Alkohol und Waschen des Niederschlages mit Wasser wurde das Silbersalz $(\Theta_2H_5)Ag_2P\Theta_3$, als amorphes gelbliches Pulver, löslich in Wasser und Alkohol erhalten. — *Diäthylphosphinsäure*, $(\Theta_2H_5)_2HP\Theta_2$. Auch bei der Behandlung des Diäthylphosphins mit Salpetersäure werden dieselben Erscheinungen beobachtet, wie in dem entsprechenden Versuche mit Dimethylphosphin. Die gebildete Säure hat Vf. indessen nicht im krystallisirten Zustande, sondern nur als Flüssigkeit beobachtet; selbst in einer Kältemischung von — 25° wurde sie nicht fest. Durch Kochen der Säure mit Silberoxyd, Eindampfen und Versetzen mit Alkohol, erhielt man das Silbersalz $(\Theta_2H_5)_2AgP\Theta_2$ in feinen verfilzten Nadeln. Vergleicht man das Verhalten des Phosphorwasserstoffes unter dem Einflusse kräftiger Oxydationsmittel mit demjenigen seiner methylirten und äthylirten Substitutionsproducte, so zeigen sich interessante Beziehungen. Der Phosphorwasserstoff fixirt bei der Behandlung mit conc. Salpetersäure 4 At. Sauerstoff und verwandelt sich in die dreibasische Orthophosphorsäure; das Methylphosphin verbindet sich nur mit 3 At. Sauerstoff, indem die zweibasische Methylphosphinsäure gebildet wird; unter denselben Bedingungen eignet sich das Dimethylphosphin nicht mehr als 2 At. Sauerstoff an, um in die einbasische Dimethylphosphinsäure überzugehen; das Trimethylphosphin endlich fixirt nur 1 At. Sauerstoff und giebt das schon vor Jahren von Cahours und dem Vf. beobachtete Trimethylphosphinoxyd:

$$H_3P + \Theta_4 = H_3P\Theta_4 \text{ Orthophosphorsäure} = \left.\begin{matrix} H\Theta \\ H\Theta \\ H\Theta \end{matrix}\right\} P\Theta.$$

$$(\Theta H_3)H_2P + \Theta_3 = (\Theta H_3)H_2P\Theta_3 \text{ Methylphosphins.} = \left.\begin{matrix} \Theta H_3 \\ H\Theta \\ H\Theta \end{matrix}\right\} P\Theta.$$

$$(\Theta H_3)_2HP + \Theta_2 = (\Theta H_3)_2HP\Theta_2 \text{ Dimethylphosphins.} = \left.\begin{matrix} \Theta H_3 \\ \Theta H_3 \\ \Theta H \end{matrix}\right\} P\Theta.$$

$$(\Theta H_3)_3 P + \Theta = (\Theta H_3)_3 P\Theta \text{ Trimethylphosphinoxyd} = \left.\begin{matrix} \Theta H_3 \\ \Theta H_3 \\ \Theta H_3 \end{matrix}\right\} P\Theta.$$

Eine ganz analoge Reihe leitet sich von der Orthoarsensäure ab:

Orthoarsensäure . $(HO)_3AsO$	Trimethylarsinoxyd (Cahours) $(CH_3)_3AsO$
Arsenmonomethyls. (Baeyer) $(CH_3)(HO)_2AsO$	Kakodylsäure (Bunsen) $(CH_3)_2(HO)AsO$.

(Ber. Chem. Ges. 5, 104.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

J. Fr. Walker und **Th. Zincke** theilen mit, dass sie schon vor längerer Zeit die Bildung von zwei verschiedenen *Dinitrobrombenzolen* beim Nitriren von Brombenzol mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure beobachtet haben. Wärme scheint hier die Bildung der zweiten Modification zu begünstigen. Da es möglich war, dass das zweite Dinitrobrombenzol sich leichter aus dem einen oder anderen Mononitrobrombenzol erhalten lassen konnte, so haben die Vff. Ortho- und Metanitrobrombenzol mit Schwefelsäure und Salpetersäure nitrirt. Beide liefern in der Kälte nitrirt nur das eine schon länger bekannte Dinitrobrombenzol, ohne irgend erhebliche Mengen einer zweiten Modification und nur bei Anwendung von Wärme erhält man aus beiden neben dem gewöhnlichen ein zweites Dinitrobrombenzol in geringer Menge. (Ber. chem. Ges. 5, 117.)

J. Fr. Walker und **Th. Zincke**, Ein drittes *Nitranilin*, *Metanitranilin*. Als Ausgangspunkt für diese Verbindung benutzten die Vff. das von Hübner und Alsberg erhaltene *γ-Bromnitrobenzol* (Schmelzp. 37—38°), welches sich in geringer Menge neben *α-Bromnitrobenzol* beim Eintragen von Brombenzol in kalte rauchende Salpetersäure bildet. Die Vff. nennen es *Metanitranilin* Dasselbe unterscheidet sich wesentlich durch Löslichkeit, Schmelzpunkt und durch die Farbe seiner Salze. In Wasser und in Alkohol ist es bei Weitem löslicher, die Lösungen sind intensiv gelb und theilen diese Farbe auch der Haut mit. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich leichter wie die beiden anderen Modificationen, das wässrige Destillat ist stark gelb gefärbt. Eine heisse wässrige Lösung trübt sich während des Erkaltens durch Ausscheidung kleiner gelber Oeltröpfchen; später verwandeln sich die Tröpfchen in dunkelgelbe lange feine Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 66° liegt. In höherer Temperatur ist das Metanitranilin in kleinen Mengen unzersetzt flüchtig; beim Sublimiren zwischen zwei Uhrgläsern erhält man keine Krystalle, sondern nur Oeltröpfchen, die später krystallinisch erstarren. Mit Säuren bildet es, ähnlich wie die beiden anderen Nitraniline, Salze von geringer Beständigkeit. Dieselben sind aber nicht farblos, sondern deutlich gelb gefärbt. In conc. Salzsäure ist es leicht löslich, die Lösung ist gelb gefärbt und giebt beim freiwilligen Verdunsten lange gelbliche Nadeln des salzsauren Salzes, durch etwas Wasser werden die Krystalle sofort intensiv gelb und das Wasser nimmt durch freie Salzsäure eine saure Reaction an. In verdünnter Schwefelsäure löst sich die Base mit gelber Farbe, die Lösung wird durch Eindampfen des Wassers farbloser, scheidet aber keine Krystalle aus, Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. löst dieselbe leicht mit gelber Farbe, nach Zusatz von Wasser und vorsichtigem Verdunsten erhält man kleine, gelbe Krystallnadeln. Conc. Salpetersäure (1,5 spec. Gew.) löst das Metanitranilin scheinbar ohne Veränderung: auf Zusatz von Wasser tritt Anfangs keine Trübung ein, nach längerer Zeit setzen sich jedoch rothe Flocken aus der Lösung ab. In der folgenden Tabelle sind die Bezeichnungen der drei Nitrobenzole und der dazu gehörigen Verbindungen angedeutet, wobei jedoch ausdrücklich bemerkt wird, dass die Bezeichnungen Ortho-, Meta- und Parareihe in dem ursprünglichen Sinne gebraucht sind und nicht die Stellungen 1. 2., 1. 3., 1. 4 bezeichnen sollen.

Orthoreihe.	Metareihe.	Parareihe.
α-Bromnitrobenzol Schmelzp. 125°	γ-Bromnitrobenzol Schmelzp. 37—38° (Hübner und Alsberg).	β-Bromnitrobenzol Schmelzp. 56° (Griess).
α-Bromanilin (aus Acetanilid).	γ-Bromanilin (Hübner und Alsberg).	β-Bromanilin (Griess).
Nitranilin (aus Acetanilid). Schmelzp. 146°	Metanitranilin Schmelzp. 66°.	Paranitranilin Schmelzp. 108°.
Orthonitrophenol Schmelzp. 110°.	Nitrophenol Schmelzp. 45°.	Unbekannt.
Dibrombenzol Schmelzp. 89°.		Dinitrobenzol.

Die Glieder der Orthoreihe besitzen den höchsten Schmelzpunkt, die der Metareihe den niedrigsten; mit Wasserdämpfen scheinen sich die Paraverbindungen am schwierigsten zu

verflüchtigen, die Metaverbindungen am leichtesten; ähnliche Verhältnisse finden in Bezug auf Löslichkeit statt. Die obige Zusammenstellung fällt fast ganz mit dem Theile der von V. Meyer gegebenen Tabelle überein, welcher die aufgezählten Substanzen enthält. Nur das Dibrombenzol rechnet V. Meyer, seiner Ueberführung in Terephtalsäure zufolge, mit dem Dinitrobenzol in ein und dieselbe Reihe, obgleich es aus dem Orthobromnitrobenzol durch die Griess'sche Reaction dargestellt worden ist und man durch dieselbe Reaction aus dem Dinitrobenzol ein anderes, das Parabromnitrobenzol, erhalten hat. Aehnliche und noch grössere Widersprüche zeigen sich, wenn man auch die v. V. v. Richter ausgeführten Umwandlungen v. zweifach substituirten Benzolen in Monoderivate der Benzoësäure mit in den Kreis der Betrachtung zieht. Die Vff. sind daher der Ansicht, dass alle Reactionen, bei denen Säuren gebildet werden, mit besonderer Vorsicht zu Ortsbestimmungen benutzt werden müssen. (Ber. chem. Ges. 5. 114.)

C. R. A. Wright, Ueber die Einwirkung von *Chlorwasserstoffsäure auf Morphin* bei Gegenwart von Phosphor. Vf. hat früher gezeigt, dass durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Codeïn bei Gegenwart von Phosphor schliesslich verschiedene Verbindungen erhalten werden, welche folgender Reactionsweise ihre Entstehung verdanken.

$C_{18}H_{21}NO_3$ Codeïn	+	HJ	$= CH_3J$	+	$C_{17}H_{19}NO_3$ Morphin
$C_{17}H_{19}NO_3$ Morphin	+	2HJ	$= J_2$	+	$C_{17}H_{21}NO_3$ Hypothetische neue Base X.
$C_{17}H_{21}NO_3$ Hypothetische neue Base X	+	2HJ	$= J_2$	+	$H_2O + C_{17}H_{21}NO_2$ Hypothetische neue Base Y.

Diese beiden hypothetischen Basen X und Y liefern dann 2 Reihen neuer Producte, welche durch die allgemeinen Formeln $4X + nHJ \pm pH_2O$ und $4Y + nHJ + pH_2O$ ausgedrückt werden. Auf Grund dieser Anschauung liess sich vermuthen, dass durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Morphin bei Gegenwart von Phosphor entweder dieselben Producte oder doch wenigstens Producte, die zu denselben Reihen gehören, schliesslich entstehen würden, und diese Vermuthung hat sich in der That bestätigt. Wenn man Morphin mit ungefähr dem vierfachen Gewichte von wässriger Jodwasserstoffsäure (50—55% HJ enthaltend) erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit braun durch Abscheidung von Jod; fügt man dann Phosphor hinzu und setzt die Erhitzung fort, so verschwindet die Färbung und zuletzt erhält man eine farblose syrupartige Flüssigkeit, welche ebenso behandelt wird, wie bei der entsprechenden Codeïnreaction beschrieben wurde. Man erhielt ein Product von der Zusammensetzung $4X + 6HJ - 2H_2O = C_{68}H_{82}J_2N_4O_{10}, 4HJ$, und die Reaction verläuft also nach: $4C_{17}H_{19}NO_3 + 14HJ = 2H_2O + 4J_2 + C_{68}H_{82}J_2N_4O_{10}, 4HJ$. Weder in physikalischer Hinsicht noch im chemischen Verhalten ist dieses Product von den aus Codeïn bei 100° erhaltenen zu unterscheiden. Wird es 5 Stunden lang mit ungefähr der 300fachen Menge Wasser erhitzt, so erhält man eine Verbindung $C_{68}H_{81}JN_4O_{10}, 4HJ$, welche der entsprechenden Substanz aus Codeïn gleicht und nach $C_{68}H_{82}J_2N_4O_{10}, 4HJ = HJ + C_{68}H_{81}JN_4O_{10}, 4HJ$ entsteht. Behandelt man diese letztere weiter mit Wasser, so tritt abermals die Hälfte des basischen Jodes in Form von HJ aus und man erhält ein Product, welches man entweder als eine Mischung äquivalenter Mengen von $C_{68}H_{81}JN_4O_{10}, 4HJ$ und $C_{68}H_{80}N_4O_{10}, 4HJ$ oder als eine einfache Substanz von der Formel $C_{136}H_{161}N_8O_{20}8HJ$ ansehen kann. Vf. hält die letztere Formel für die wahrscheinlichere und man müsste dann auch die Formeln der anderen vorhergehenden Verbindungen mit C_{68} verdoppeln. Diese Derivate stimmen in physikalischen und chemischen Eigenschaften, sowie in ihren physiologischen Wirkungen mit den aus Codeïn erhaltenen vollkommen überein. — In einer neuen Versuchsreihe ist Vf. zu Resultaten gelangt, aus denen er in der That Veranlassung nimmt, die Formeln für Codeïn $C_{36}H_{42}N_2O_6$ und die gebräuchlichen für Morphin u. Codeïn zu verdoppeln also: $C_{36}H_{46}N_2O_6$ u. $C_{34}H_{38}N_2O_6$. Man kann voraussehen, dass zwischen diesen Verbindungen und den oben beschriebenen mit C_{136} intermediäre Verbindungen existiren, wie:

Morphinreihe.		Codeïnreihe.	
Monomorphin	$C_{34}H_{38}N_2O_6$	$C_{36}H_{42}N_2O_6$	Monocodeïn
Dimorphin	$C_{68}H_{78}N_4O_{12}$	$C_{72}H_{84}N_4O_{12}$	Dicodeïn
Trimorphin	$C_{102}H_{104}N_6O_{18}$	$C_{108}H_{126}N_6O_{18}$	Tricodeïn
Tetramorphin	$C_{136}H_{152}N_8O_{24}$	$C_{144}H_{168}N_8O_{24}$	Tetracodeïn.

In Bezug auf die Codeïnverbindungen haben sich diese Erwartungen bestätigt. (Chem. N. 25. 162. 185. 193.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Rich. V. Tuson, Versuche über *Verdauung mineralischer Substanzen*. Physiologen und Chemiker waren bisher der Meinung, dass die hauptsächlichste, wenn auch nicht einzige Function des Pepsins und der Säure im Magensafte darin bestehe, die Eiweisskörper zu

lösen und in den für den Verdauungsprocess geeigneten Zustand überzuführen. Es schien deshalb dem Vf. interessant, die Einwirkung des Magensaftes auf mineralische Substanzen, namentlich auf solche, die in der Medicin gebraucht werden, zu untersuchen. Er wählte hierzu zunächst den Kalomel und zwar liess er auf denselben einwirken: 1. destillirtes Wasser mit 2% Chlorwasserstoffsäure, 2. eine Lösung von Pepsin in destillirtem Wasser, 3. eine Lösung von Pepsin in destillirtem Wasser unter Zusatz vo 2% Chlorwasserstoffsäure. Diese Flüssigkeiten wurden mit dem Kalomel in Glaskolben auf 38° C. (Blutwärme) 24 Stunden lang erwärmt und während dessen öfter umgeschüttelt. Dann filtrirte man und prüfte die Filtrate mit Schwefelwasserstoff. Die Filtrate von den ersten beiden Versuchen blieben unverändert, während das vom dritten Versuch einen Niederschlag von schwarzem Schwefelquecksilber gab. Daraus folgt, dass weder verdünnte Salzsäure noch Pepsin für sich, wohl aber beide vereinigt den Kalomel zu lösen vermögen. Hieraus erklärt sich die therapeutische Wirkung des Kalomels. (Chem. N. **25**. 138.)

7. Analytische Chemie.

James St. ClaiGrayre, Ueber gewisse Fehlerquellen bei der *Auffindung einiger Gifte.* (Chem. N. **25**. 115.)

Alb. J. Bernays Beale, Vorsichtsmaassregeln, welche bei der Ausführung *gerichtlich medicinischer Untersuchungen* nothwendig sind. (Chem. N. **25**. 97.)

E. Davis, Ueber die *Bestimmung der salpetrigen Säure*, Zusatz zu der früheren Mittheilung des Vf. C.-Bl. 1872. 157. (Chem. N. **25**. 123.)

Edw. Nicholson, Bestimmung der *gebundenen Kohlensäure im Wasser*. Vf. hat die verschiedenen zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Methoden geprüft. Unter anderen auch die von Lory, welche darin besteht, dass man mit einer Lösung von frisch gefälltem phosphorsauren Kupfer in Salzsäure titrirt. Er verwirft diese Methode als völlig ungenügend, indem das Kupfersalz dabei nur die Rolle eines Indicators spielt und überdies sehr ungenau ist. Die directe Bestimmung der Kohlensäure im Wasser bietet übrigens keine geringen Schwierigkeiten. Die Methoden, welche noch am besten zum Ziel führen, sind wohl folgende: 1) Präcipitation von Kohlensäure durch Kalkwasser oder ammoniakalische Chlorbariumlösung und Bestimmung der Kohlensäure im Niederschlage entweder direct durch Gewichtsverlust oder indirect durch Umwandlung des Niederschlages in Sulphat. 2. Austreibung der Kohlensäure und directe Messung derselben als Gas. Diese Methode gestattet die im freien Zustande vorhandene Kohlensäure von der gebundenen getrennt zu bestimmen, aber der dazu nöthige Apparat ist sehr complicirt und die Ausführung erfordert so grosse Sorgfalt, dass sie nur in einem gut eingerichteten Laboratorium möglich ist. (Chem. N. **25**. 137.)

G. M. Seabroke, Ueber das *Spectrum des Wasserstoffes* bei niedrigem Drucke. (Chem. N. **25**. 111.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Wolframverbindungen, von Henry Roscoe. Der Vf. hat ausser den bereits früher beschriebenen *Wolframverbindungen* (C.-Bl. 1872. 133) noch das *Wolframpentabromid* und das *Wolframdibromid* dargestellt u. glaubt, dass auch ein *Tribromid*, WBr_3, existirt, obgleich er es bis jetzt noch nicht isoliren konnte. Das Pentabromid wird am besten dargestellt, indem man einen Strom über erhitztes metallisches Wolfram leitet. Es entstehen sehr dunkel gefärbte Krystalle, welche beim Aufbewahren eine geringe Zersetzung erleiden, indem Brom frei wird. Das Dibromid ist nicht krystallinisch. Es wurden ferner das *Wolframdioxybromid*, WO_2Br_2, und das *Oxybromid*, $WOBr_4$, dargestellt; letzteres krystallisirt in rothen Nadeln, einigermaassen dem Kalium-Chlorochromat ähnelnd; und endlich stellte man auch das *Dijodid*, WJ_2, dar, welches bis jetzt die einzige bekannte Jodverbindung des Wolframs ist. Das Atomgewicht des Wolframs wurde gleich 184,04 gefunden. (Chem. News **25**. 73. 90.)

Ueber die Siedepunkte verschiedener Homologen aus der Reihe der fetten Körper, von C. Schorlemmer. Kohlenwasserstoffe, $C_n H_{2n}$, normale Jodide, $C_n H_{2n-1}J$, normale Bromide, $C_n H_{2n-1}$, normale Chloride, $C_n H_{2n-1}Cl$, normale Acetate, normale Alkohole, normale fette Säuren. (Chem. News **25**. 101.)

Eine Aeolipile für die Verbrennung von Petroleum und anderen Oelen, eingerichtet zum Gebrauche in Laboratorien, ein vorzüglicher Ersatz für Gaslampen, beschrieben von Debray. (Revue hebd. chim. sc. et ind. 1872. Janv.)

Empfindlichkeit der Brucinreaction auf Salpetersäure, von Edw. Nicholson. Vf. stellte sich eine Lösung von salpeters. Kali dar, welche 0,1 Grm. Salpetersäure im Liter enthielt, u.

verdünnte diese der Reihe nach mit 10, 100, 1000 und 10000 Thln. Wasser von gewöhnlicher Zusammensetzung (im Liter 0,2 Grm. kohlens. Kalk und Chlornatrium enthaltend und frei von Salpeter- und salpetriger Säure). Von jeder Verdünnung wurde 1 C.-C. in einer Porcellanschale zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 2 Tropfen reiner conc. Schwefelsäure befeuchtet und ein kleines Stück Brucin hinzugefügt, etwa so gross wie ein Stecknadelkopf, und dann mit einem dünnen Glasstabe umgerührt. Die ursprüngliche Lösung färbte sich blutroth, in Orange übergehend; die erste Verdünnung, welche 0,01 Grm. im Liter enthielt, wurde tiefroth; die zweite Verdünnung, enthaltend 0,001 im Liter, gab noch eine sehr deutliche Reaction, indem sie sich schön rosa färbte; die dritte Verdünnung mit 0,1 Milligrm. im Liter wurde in der Umgebung des Brucins deutlich rosa, und die vierte Verdünnung, 0,01 Milligrm. enthaltend, färbte sich ebenfalls noch leicht rosaroth in der Umgebung des Brucins. (Vergl. REICHARDT, C.-Bl. 1871. 496; LUCK u. SCHÖNN, 462.) (Chem. News **25.** 89.)

Das Corallin und seine Verwendung zum Färben und Drucken. Die Anwendung dieses Farbstoffes zum Rothdruck auf Baumwolle, Wolle und Tapeten hat sich in der neueren Zeit sehr bedeutend erweitert. Die beiden grossen Berliner Kattundruckereien haben Tausende von Stücken bereits damit gedruckt und zwar hauptsächlich Kattune in Dessins, welche dem Geschmacke für Vorhänge, Draperien, Portièren etc. entsprechen; — die Berliner Tapetenfabriken benutzen sehr vielfach das Corallin zum Rothdruck und ebenso wird für Wolldruck das Corallin in jener Combination des Ansatzes, wie sie in früheren Nummern der Musterzeitung gegeben sind, sehr vielfach gebraucht. Es findet also in der That eine ausgedehnte Verwendung des Corallins statt und es liegt auf der Hand, dass sich dieselbe mit Hülfe der für tauglich befundenen Beizen noch weiter entwickeln wird.

Der rothe Farbstoff wurde zuletzt von Th. WÜRTZ in Leipzig 1864 aus Phenylsäure dargestellt und im Handel Corallin genannt. WÜRTZ bediente sich zu seiner Darstellung: 20 Pfd. Phenylsäure, 8—10 Pfd. Oxalsäure, 6—12 Pfd. Schwefelsäure. Diese Säuren wurden zusammen erhitzt, bis der Farbstoff fertig gebildet ist, was an der Farbe der Mischung und an ihrer dickflüssigen Beschaffenheit leicht erkannt wird. Nach Beendigung der Reaction wird die überschüssige Säure durch Auswaschen mit kochendem Wasser entfernt. Die dickflüssige Masse wird durch längeres Stehen oder durch Erhitzen in Trockenkästen fest und kann in Pulverform gebracht werden. Man löst dieses Pulver durch Kochen mit Ammoniaksalzen vorsichtig 3—4 St. lang unter Erhöhung der Temperatur bis 150° C. und kann durch starke Säuren den Corallin-Niederschlag bewirken. Dieser Darstellung des Corallins gingen die Arbeiten von SCHMITT und KOLBE über die Reaction der Schwefelsäure auf Phenol voran.

Anfangs wurde dem Corallin selbst von Fachmännern grosse Echtheit zugeschrieben. Man rühmte dem Corallinroth auf Wolle nach, dass es walkecht sei und sich beim Walken nicht trübe, wenn zum Walken Thon und Seife verwendet würden. Ebenso war man über die Corallinfarben auf Seide und über die Anwendbarkeit zum Druck entzückt. Dieser Ueberstürzung und Voreiligkeit ist dann später eine ziemlich grosse Ernüchterung gefolgt, die ihrerseits wieder das richtige Maass überschritt und den Farbstoff schlechter machte, als er in der That war. Zuerst nahm die Tapetenfabrication das Corallin wieder auf und schon 1868 erzeugte R. KNOSP in Stuttgart ein Corallinpräparat für Tapetendruk (2 Thlr. pr. Pfd.), welches schnell Verbreitung fand, und heute sehen wir im Tapetendruck den Corallindruck sehr viel angewendet. Allmälig hat dann auch die Färberei und der Kattundruck sich des Corallins wieder bemächtigt. Während man für die Befestigung des Corallins ursprünglich eine Beizung mit Gemisch von Zinnchlorid und Zinkvitriol anwandte, später aber zinnsaures Natron benutzte, sodann dieses in Verbindung mit Zinkvitriol, ferner mit Wasserglas die Befestigung versuchte, endlich mit Natronlauge, also immer mit dem Gesichtspunkte verfuhr, die Säuren dem Corallin fern zu halten, hat man allerdings noch bis heute kein gutes Mittel gefunden, welches den Gebrauch des Corallins zum Färben endlich gestattete bei Erzielung möglichst haltbarer Farben. Eine Vorschrift, welche ziemlich gute Resultate für die Färberei mit Corallin auf Wolle und Seide gegeben hat, theilt SCHRÖDER mit. Man färbt Wolle und Seide, indem man das Corallin in Alkohol auflöst, hierauf sofort etwas Natron zusetzt und die alkalische Flüssigkeit in eine grosse Menge Wasser eingiesst. Durch einen schwachen Zusatz von Weinsteinsäure wird der Farbstoff in Freiheit gesetzt, ohne indessen gefällt zu werden, und in einem solchen Bade kann man selbst in der Kälte Wolle und Seide ausfärben. — Dagegen ist die Frage bezüglich Anwendung des Corallins zum Wolldruck als gelöst zu betrachten, ebenso für den Seidendruck. Bezüglich des ersteren ist auf die Vorschrift von KIELMEYER, welche einer grossen Druckerei zur Unterlage dient und durchaus zuverlässig und neu ist, zu verweisen. Für Seidendruck ist folgende Vorschrift aus dem Elsass zu beachten, welche zum Corallindruck auf Möbelstoffen aus Bourettegarn benutzt wird: Es werden 2 Kilogr. Corallin in Natronlauge von 10° B. aufgelöst und diese Lösung mit Wasser vermischt. Nun erhitzt man und fügt Zinnchloridlösung von 40° B. zu, erhitzt wieder und filtrirt dann. Den erhaltenen halbdicken Lack vermischt man zu 10 Liter mit 100 Grm. Magnesia und 260 Grm. Oxalsäure, ferner mit 2000 Grm. Gummipulver, und verrührt diese Ingredienzien gut mit einander, erhitzt nochmals und siebt durch. Nach dem Aufdruck dämpft man nach 10 Stunden etwa 30 bis 40 Minuten lang. Auch SCHRÖDER giebt ein Verfahren an für Aufdruck des Corallins auf Wolle und Seide. — Was die Benutzung des Corallins für Baumwolle betrifft, so

weiss man, dass es möglich ist, auf Baumwolle, die mit Zinn und Sumach oder Tannin mordanisirt ist, mit Corallin eine Art Ponceau herzustellen, wie es zumal in Belgien viel versucht worden. Man löst das Corallin in Natronlauge von 12° oder in kohlensaurer Natronlösung und zwar mit 4 Litern Lauge pr. Kilogr. Farbstoff. Unter Erhitzen geht die Lösung schnell vor sich. Die Lösung wird verdünnt mit Wasser und neutralisirt mit Schwefelsäure von 10° B. Der Farbstoff wird frei und kann sich auf der mordanisirten Faser ablagern. Je nachdem die Masse des Farbstoffes grösser genommen wird, je dunkler wird die Nüance des Rothes. Für den Aufdruck auf Kattun verfuhr man früher so, dass man das Corallin nur verdickte mit Caseïnlösung. Man löste 100 Grm. Corallin in 400 Grm. Alkohol und vermischte mit ca. 2250 Grm. Caseïnlösung (von 100 Grm. Caseïn auf 800 Grm. Wasser und 20 Grm. Salmiakgeist). Später vermischte man diesen Ansatz mit Zinkoxyd innig. Ein anderes Verfahren mischt zunächst die alkoholische Lösung des Corallins innig mit Zinkoxyd und verdickt hernach mit Albumin. Ebenso gut als Zinkoxyd wurde kohlensaurer Kalk feingepulvert verwendet. Neuerdings setzt man der Auflösung des Corallins Magnesia und Zinkoxyd zu und verdickt mit Albumin, oder mit Glycerin und Gummiwasser. Die Benutzung der Natronlauge für den Druckansatz für Baumwolle allein findet nicht mehr statt, weil diese Druckfarben wenig haltbare gewesen sind. Das Corallin, welches jetzt wasserlöslich und spirituslöslich in den Handel kommt, wird in grossen Quanten verkauft und seine Verwendung in der Kattundruckerei geschieht mit grossem Erfolge. (Muster-Ztg. 21. 117.)

Technische Notizen.

Englische Patente. B. Tanner, *Darstellung von Superphosphat.* Phosphors. Kalk wird nach einer der üblichen Weisen in Superphosphat übergeführt. A. Tibbitts und E. Fullwood, *Künstliches Pflastermaterial.* Gemisch von Theer oder einem anderen bituminösen Körper mit Sand, gepulverter Eisenschlacke, Gyps, Kalk- und Natronabfällen von Seifen und Sodafabriken, Salz u. Schwefel in variirenden Verhältnissen. R. Skinner, *Künstliche Bausteine.* Gemenge von bituminösen Substanzen und Kalkstein, Dolomit und dergl. werden erhitzt, in Formen gebracht u. grossem Drucke ausgesetzt. J. A. Wanklyn und W. Eassie, *Milch-Präservation.* Der zu bewahrenden Milch wird Glycerin, Glykol oder Mannit zugesetzt, die Flüssigkeit dann zu Honigdicke eingedampft und in Zinnbüchsen eingeschlossen. A. Tessier, *Sodabereitung aus Kelp.* Das eingesammelte Rohmaterial wird ausgekocht, dann gepresst und nun erst verbrannt. Die Asche wird nach gewöhnlicher Weise behandelt. W. G. Valentin, *Peroxydation von Manganoxyd.* Das aus den Rückständen bei der Chlorbereitung wieder gewonnene Manganoxyd kann in Hyperoxyd übergeführt werden, wenn man das in freies Alkali oder ein alkalisches Ferro- oder Ferricyanid enthaltendem Wasser suspendirte Manganoxyhydrat mit atmosphärischer Luft, kalt oder heiss, in Berührung bringt. W. Riddell, *Verarbeitung von Holzfaser zu Papierbrei.* Das zu Fasern getheilte Holz wird in Wasser erweicht, dann in verschlossenen Gefässen mit Chlorgas behandelt, zerstampft, in einem Bade von Chlorkalk gebleicht und schliesslich in klarem Wasser gewaschen. J. R. Croskey (für A. Kinley, Newyork). *Material für Pflasterung und Bedachung etc.* Das Material für obige Zwecke wird durch Mengen von Harzen, Kalk, Lehm u. dergl. und Erhitzen der Mischung erhalten. J. T. Way, *Bereitung von löslichem phosphors. Kalk.* Natürliche unlösliche Phosphate werden durch Behandlung mit Salzsäure in Chlorphosphate übergeführt. Das dabei sich bildende Chlorcalcium wird in schwefels. oder phosphors. Kalk verwandelt durch Zusatz einer der resp. Säuren. E. J. Evans, *Reinigung von Leuchtgas.* Das zu reinigende Gas passirt Kammern, in denen es mit überhitztem Dampfe in Berührung kommt, durch welchen die Schwefelverbindungen des Gases unter Bildung von Schwefelwasserstoff zerlegt werden. Dieses wird dann durch die gewöhnlichen Reinigungsmethoden entfernt. J. Casthelaz und C. Depouilly, *Appretur-Material.* Schellack, Copal oder sonst ein harziges Gummi in Ammoniak gelöst, werden mit Wasser verdünnt und die Lösungen einzeln oder gemischt zur Verwendung gebracht. S. S. Robson u. G. Berwick, *Schutzcomposition von Holz etc.* Carbolsäure zusammengerieben mit Theer, Thon, Kalk, Kies, Eisenoxyd und weissem Arsenik. J. Fordred, *Reinigung von Hefe.* Die Hefe wird mit Wasser durcheinander gerührt, dann durch Tücher gepresst, die abgelaufene Flüssigkeit mit Boraxlösung versetzt und das dadurch abgeschiedene Gerinnsel ausgepresst. Diese Operation wird ein- bis zweimal wiederholt und schliesslich entfernt man allen Borax aus der Hefe durch Waschen in klarem Wasser. W. Hunt, *Darstellung von chlorsaurem Kali.* Man lässt verdünntes Chlorgas in einem Schachte aufwärts steigen, in welchem über aufeinander gethürmten Ziegeln Kalkmilch oder eine Mischung von Kalkmilch und Chlorkaliumlösung herabtröpfelt. Wird blos Kalkmilch in Verwendung genommen, so erhält man chlors. Kalk und dieser liefert beim Kochen mit Chlorkalium chlorsaures Kali; ist die Kalkmilch mit Chlorkalium vermengt, so gewinnt man unmittelbar chlorsaures Kali, das durch Auskrystallisiren getrennt wird. (Ber. Chem. Ges. 5. 227.)

Linoleum. Unter diesem Namen kommen in neuester Zeit von England Teppiche, Treppen-Lagen, Läufer für Corridors etc., Sopha- und Tisch-Vorlagen, Plättchen auf Wasch-, Speise- und Schreibtischen, Messerputzer, Schreibunterlagen, Plättchen für Biergläser etc. in den Handel

Dasselbe soll nach einem patentirten Verfahren vorzugsweise aus pulverisirtem Korkholze und oxydirtem Leinöle bestehen und wird auf wasserdichtes Segeltuch liniendick aufgetragen und mit demselben durch Walzen aufs innigste verbunden; zur Verschönerung dieser Gegenstände, namentlich bei Teppichen für Zimmer, werden noch verschiedene Dessins aufgedruckt. Das Linoleum unterscheidet sich also wesentlich von dem Stoffe, der vor ungefähr 10 Jahren unter dem eigenthümlichen Namen „Kamptulikon“ im Handel vorkam, welcher aus Guttapercha, Kautschuk und fein gemahlenen Korkabfällen durch inniges Mischen und durch Anwendung eines starken Druckes hergestellt wurde. Die Linoleum-Teppiche sollen in England bereits eine vielfache Verwendung gefunden haben, und es wird an ihnen namentlich gelobt ihre sehr grosse Dauerhaftigkeit und Weichheit, dann Unempfindlichkeit gegen Wasserdampf, Feuchtigkeit, Hitze und Kälte, wie sie auch jedes Geräusch beim Gehen vollständig aufheben. In Deutschland befindet sich ein General-Depôt in Stuttgart bei Leibius und Comp., Königsstrasse 40. (Bayerisches Industrie- u. Gewerbeblatt, 1872 S. 28.)

Entfernung von Schimmelpilzen in Kellerräumen. Es giebt zu diesem Zwecke zwei sehr gute Mittel: entweder verbrenne man in dem Kellerraume Schwefel oder man übergiesse 1 Theil Kochsalz mit 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure; im ersteren Falle bildet sich schweflige Säure, im letzteren Salzsäuregas, wodurch die Pilze getödtet werden. Selbstverständlich hat man Sorge zu tragen, dass alle Oeffnungen während der Procedur geschlossen bleiben, damit die Gase nicht entweichen können. (Wiederhold's Gewerbe-Blätter.)

Bericht über Chemikalien und Droguen, von Gehe u. Co. Der „Droguenbericht“ der Firma Gehe u. Co. in Dresden enthält vielfach interessante Notizen über einzelne Artikel des Chemikalien- und Droguenhandels. Einiges daraus stellen wir nachstehend zusammen:

Der Verbrauch an *Zinn* hat häufig als Werthmesser des Wohlstandes und Gewerbeganges gegolten. Sein Consum erreichte aber in den letzten Jahren ausserordentliche Dimensionen: es wurden in Europa und Amerika 1868 u. 1869 je ca. 22,000 Tons, 1870 ca. 24,000 Tons, 1871 ca. 27,000 T., à 20 Ctr., consumirt. Sollte der Verbrauch in 1872 in demselben Maasse fortschreiten, so dürfte leicht ein Missverhältniss zwischen Consum und Production eintreten, da man diese letztere im verflossenen Jahre nur auf ca. 27,593 Tons, nämlich:

Englisches Zinn	ca.	10,500	Tons,
Banca-Zinn	ca.	5,293	„
Straits-Zinn	ca.	9,100	„
Billiton-Zinn	ca.	2,700	„
	ca.	27,593	Tons

schätzte.

Der Umfang des Geschäftes in spanischem und californischem Quecksilber in London erhellt aus folgenden Zahlen:

		Pfd.			Pfd
Import:	1869:	2,526,752	im Werthe von Pfd. Sterl. 223,722,		
	1870:	2,765,780	im Werthe von Pfd. Sterl. 288,503,	Export: 1870:	2,968,390
	1871:	2,991,599	im Werthe von Pfd. Sterl. 414,965,	1871:	2,831,228

	Pfd.			Pfd.
Januar u. Februar 1871 Import:	958,031	Werth Pfd. Sterl. 134,713,	Export:	322,560
Januar u. Februar 1872	735,333	Werth Pfd. Sterl. 110,720,		625,804.

Das wegen des schwankenden österreichischen Wechselcourses ohnehin schwer zu beziehende österreichische Quecksilber verliert für den norddeutschen Markt mehr und mehr an Wichtigkeit, seitdem dasselbe in monopolisirende Hände gelegt ist, die den Artikel zum Nachtheile der Industrie des eigenen Landes nach Möglichkeit ausbeuten und für den Inlandsbedarf und beim directen Verkaufe weit höher halten, als sie nach dem Auslande abgehen, wie der Umstand zeigt, dass ein ansehnlicher Theil der österreichischen Jahresproduction von Quecksilber mit 1000 Lägeln zu Anfang dieses Jahres am Londoner Markte erschien und dort, umgefüllt in Flaschen, eine Kleinigkeit unter der Notiz des spanischen abgelassen wurde.

Nach *Nickelmetall* trat grosse Frage von Ostindien auf, welche die Preise wesentlich höher trieb und zu Zeiten selbst Mangel hervorrief. Die immer grössere Ausdehnung, welche die Baumwollencultur in Ostindien gewinnt, und die bedeutenden Summen, welche in Folge dessen nach jenem Lande wandern, haben den Luxus daselbst auf neue Verwendungen der edlen Metalle, besonders des Silbers, gerichtet, selbst zu Hausrath und Simsen. Dabei soll nun auch einiges Neusilber mit unterlaufen, zu dessen Bereitung viel Nickel gebraucht wird.

Die Frage nach raffinirtem *Borax*, wie der Consum dieses Artikels waren fort und fort gesteigerte. Die englischen Fabrikanten benutzten dies, ihre Forderungen in die Höhe zu schrauben und allmälig von 60 sogar auf 95 s. zu bringen, und dies gelang ihnen um so eher, als ihnen von der toscanischen rohen Borsäure die ganze Production zugehört und von dem meist über Liverpool kommenden amerikanischen Boraxkalke die erste Auswahl gesichert ist. Von ostindischem Borax und

Tincal war die Zufuhr unbedeutend, dagegen verlautet wieder von einigen grösseren Posten chilenischen Boraxkalkes, welche in Liverpool zu erwarten sind und die nicht ohne Einfluss auf den vielleicht doch allzu stark getriebenen Preis des raffinirten Borax bleiben könnten. GEHE u. Co. haben wiederholt auf den unmittelbaren Verbrauch rohen chilenischen Boraxkalkes aufmerksam gemacht und hierzu eine Partie zum Verkaufe gestellt, die auch bereits mehrfach im Naturzustande zur Fabrikation untergeordneter Fayence-Waaren mit Vortheil verwendet worden ist. — Dem allgemeinen Aufschwunge der Industrie entsprechend, fand auch *Pottasche* vermehrte Frage und Verwendung. Russischer Kasan gelangte in ziemlich ansehnlichen Mengen in den norddeutschen Häfen zur Einfuhr; Stettin erhielt 66,334 Ctr. gegen 71,593 Ctr. in 1870. Illyrische Pottasche wird nur noch sehr wenig consumirt, da die dafür geforderten Preise mit dem Kaligehalte dieser Asche in keinem Verhältnisse stehen. Amerikanische Aschen kamen auch im verflossenen Jahre nicht zu uns herüber, dagegen findet die aus den Stassfurter Kalisalzen analog der Soda fabricirte deutsche Pottasche einen immer grösseren Absatz und kann dieselbe auch mit Recht wegen ihres bedeutenden Gehaltes an kohlensaurem Kali, ca 95 bis 98 p. c., empfohlen werden. — In Bezug auf *kohlensaures Ammoniak* verdient Erwägung, dass das deutsche Fabrikat, übrigens von gleicher Reinheit und gutem Aussehen wie das englische, sich besser conserviren würde, wenn man, wie es die meisten englischen Fabrikanten thun, Kattun zum Auslegen der Fässer statt Papier nehmen wollte.

Bei Besprechung der Oele wird erwähnt, dass das *Oleum Myrospermi*, ein sehr angenehmes Parfüm, welches GEHE u. Co. als Novität vor Kurzem in den Handel brachten, in der Parfümeriefabrication bereits mehrfach Anwendung findet Das *Oleum Eucalypti australe*, welches lange Zeit fehlte, ist neuerdings wieder in London zugeführt worden. Viele trefflichen Eigenschaften dieses, ein vorzügliches Lösungsmittel darbietenden, zugleich wohlriechenden ätherischen Oeles empfehlen dasselbe zur Verwendung in ähnlicher Weise und Ausdehnung wie Terpentinöl, zumal es in Australien in unbegrenzten Mengen leicht darzustellen ist. Leider hat sich aber auch dieses Artikels das Monopol bemächtigt, welches ihn dem Freihandel zu entziehen und auf übermässig hohen Preissen zu halten sucht. Hoffentlich gelingt es indess, durch herangezogene grössere Posten das Monopol zu brechen und dann wird diesem Artikel ohne Zweifel eine Zukunft gesichert sein.

Welche colossalen Dimensionen die Zufuhren des *Kautschuck* erreichten, erhellt aus folgenden Zahlen über den Import dieses Artikels nach England:

1869: 136,421 Ctr. im Werthe von Pfd. Sterl. 1,134,585,
1870: 152,118 Ctr. im Werthe von Pfd. Sterl. 1,597,628,
1871: 161,586 Ctr. im Werthe von Pfd. Sterl. 1,630,262,
Januar und Februar 1871: 22,133 Ctr.
Januar und Februar 1872: 32,863 Ctr.,

womit der Abzug meist Schritt gehalten. Diese gewaltige Höhe des Jahresverbrauches musste die Besorgniss nahe legen, dass auch die Vielzahl der Pflanzenfamilien, welche in den verschiedensten Tropenländern diesen Milchsaft entfliessen lassen, endlich dem Bedarfe nicht mehr Genüge leisten würden. Von Interesse dürfte daher die Mittheilung sein, welche JOHN R. JACKSON, Curator der Museen in Kew, soeben gemacht hat. Dieselbe stellt in Aussicht, dass mit dem, den lebenden Bäumen entflossenen Kautschuck noch ein, nach den ersten Angaben mineralisch fossiler, muthmaasslich aber natürlich gewachsener, unter dem Namen Coorongit-Kautschuck in Mitbewerbung treten könne. Seit 1866 wurde in Südaustralien in dem Coorong genannten Districte ein eigenthümlicher Stoff in einige (englische) Meilen langen, zum Theil übereinander, an Abhängen an der Oberfläche des Bodens gelegenen, einen Fuss mächtigen Schichten entdeckt, von dem es schon an Ort u. Stelle bald zweifelhaft wurde, ob er mineralischen oder vegetabilischen Ursprunges sei. In Farbe und Ansehen gewissen Kautschucksorten gleichend, theilt er bis zu einem gewissen Grade dessen Elasticität, und verbrennt wie dieser, doch ohne Geruchentwicklung. Nach G. FRANCI's Beschreibung gleicht Erscheinung und Farbe dieser Substanz dem Kautschuck oder kaltem fest gelatinösem Leime mit grobem, käseartigem Bruche. Die Masse zeigt Elasticität beim Drucke, ist weich, dehnbar, lässt sich leicht schneiden und klebt, ohne die Haut zu beschmutzen. Der Geruch ist schwach, zwischen dem des vegetabilischen und animalischen Oeles innestehend, ähnlich dem des Kautschuck. Die Masse brennt gleich einer Kerze mit Rauch, schmilzt in der Flamme, hat ein spec. Gew. von 0,982 bis 0,990 und nimmt Wasser an, ohne sich in demselben zu lösen. Sie erscheint als ein organisches Zellgewebe in der Form gewisser Schwämme, z. B. der Essigpflanze. und kann, als nicht amorph, weder Asphalt, noch Elaterit (elastischer Bitumen oder mineralischer Kautschuck) sein. Die Bergleute bedienten sich dieses Stoffes auch schon unmittelbar zu Fackeln. Weitere Mittheilungen über dieses viel versprechende zweite Kautschuck stellen die Herren GEHE u. Co. für die Zeit in Aussicht, wo sie in Besitz von Proben desselben sein werden.

Ueber Artikel der Färberei haben wir nur wenig zu bemerken. Der *Brechweinstein* hat neuerdings in der Kattundruckerei und Färberei wieder eine Anwendung gefunden, die sogleich in sehr bedeutendem Umfange auftrat. Der *Buchentheerkreosot* wird jetzt zur Herstellung einer Orangefarbe gebraucht und erfuhr deshalb eine Preiserhöhung, die ihn aus der Pharmacie ziemlich verdrängt. Das *Indigotin* soll neuerdings mit Anilinblau versetzt werden, dessen Vorhandensein bei allzu billigen Anerbieten zu vermuthen ist. Hier wäre noch anzuschliessen, dass die *Cortex Quillayae panamensis*, diese von Chili früher über Panama, jetzt auf dem längeren Seewege zu uns kommende *Seifenrinde*

sich ausgebreiteter Beachtung erfreut, und in der That wegen ihres ausserordentlichen Saponingehaltes das vorzüglichste und ausgiebigste vegetabilische, indifferent, nicht gleich den alkalischen Seifen ätzend wirkende Waschmittel bietet. Sehr erhöht wird diese Ausgiebigkeit noch durch vorherige Zerkleinerung, welche der Zähigkeit dieser Rinde wegen zwar viele Schwierigkeiten bietet, den Herren Gehe u. Co. aber mit Hilfe zu solchen Zwecken construirter Maschinen aber gut gelingt, so dass dieselben fein geschnittene wie gepulverte Quillaya mit mässigem Preisaufschlage gegen die ganze Rinde liefern. Von bedeutender Wichtigkeit für Färbereien erscheint das von Gehe u. Co. ebenfalls dargestellte Quillaya-Extract, das reinem Saponin an Gehalt fast gleichzustellen ist und dabei den Vortheil bietet, ganz frei von mineralischen Salzen zu sein und die Lebhaftigkeit der Farben niemals zu beeinträchtigen, sondern zu erhöhen. Von *Radix Saponariae*, rother Seifenwurzel, giebt es reichlichen Vorrath zu mässigem Preise. Vermehrte Aufmerksamkeit hat sich der *Radix Saponariae alba* aus der Levante zugewendet, welche weisse Seifenwurzel immer grössere Verwendung bei der Wollwäscherei findet. Die pulverisirte weisse Seifenwurzel von Gehe u. Co. ist echt gemahlen, daher viel ausgiebiger als die den Schafzüchtern oft sehr wohlfeil angebotenen vermischten Waschpulver, welche eher geeignet sind, dieses treffliche Wollwaschmittel zu discreditiren.

Ueber die *Chloralumpräparate*, die von England aus so energisch als Desinfectionsmittel angepriesen werden, wird ein Urtheil gefällt, das bei Berücksichtigung der Untersuchungen von Fleck wohl noch etwas härter ausgefallen sein würde. „Die Sache", heisst es, „könnte theoretisch wohl einleuchten, bedauerlich waren aber die das Misstrauen provocirenden Humbug-Annoncen, mit denen selten ein reeller Stoff durch die Zeitungen sich einzuführen sucht. Vor dem Chlormagnesium mag das Chloralum den Vorzug der höheren Wirksamkeit, vor dem Eisenchlorid den der Farblosigkeit der desinficirten Stoffe voraushaben, doch scheint der englische Preis allerdings etwas hoch stipulirt." — Ueber *carbolschwefelsaure Salze*, namentlich Zinksulphat, zuerst von englischen, dann von Berliner Aerzten als Desinfectionsmittel fauliger Wunden empfohlen, wird bemerkt, dass dasselbe seine Rolle ausgespielt zu haben scheine, nachdem sich herausgestellt, dass auf seinen Lösungen Schimmelbildung statthaben kann, dass mithin die antivitale Kraft der Carbolsäure in dieser Verbindung aufgehoben ist.

Das von Liebreich in Berlin aufgefundene Einschläferungsmittel, *Chloralhydrat*, gehört zu den wenigen chemischen Artikeln, deren Preis unter dem Drucke von Ueberproduction gewichen ist. Auffälliger Weise hat dieses Präparat viel geringeren Verbrauch in Deutschland als in anderen Ländern gefunden, die es von Deutschland erhielten, besonders in England und Amerika, wo es freilich auch missbräuchliche Anwendungen zu obligaten Selbstbetäubungen und Berauschungen erfuhr. Eine andere auffällige Erscheinung ist es, dass die Urtheile der Patienten über die Wirkung eines und desselben Chloralhydrat-Präparates häufig sehr auseinander gehen, indem dieselben sich das eine Mal des Lobes voll, das andere Mal unbefriedigt davon zeigen. Wenn dies ungleichmässiger alkalischer Reaction des Blutes zugeschrieben werden sollte, in welches das Präparat übergeht, wie Liebreich zur Herbeiführung richtiger Wirkungen in solchen Fällen Natrondicarbonat in äquivalenter Menge nach dem Chloralhydrat zu nehmen empfiehlt, so ist diese Wahrnehmung vielleicht geeignet, früher beklagte ungünstige Beurtheilungen anderer als unter Liebreich's Controle dargestellten Präparate aufzuklären. Das *Crotonchloralhydrat*, welches Anästhesie ohne Narcose hervorbringen soll, gelangte wegen des ihm anhaftenden schlimmen Geruches nur erst in geringe Aufnahme, konnte daher vorläufig nur im Kleinen und deswegen nicht billig dargestellt werden.

Ein neues wunderbares Brechmittel ist das salzsaure *Apomorphin*, das Zersetzungsproduct des Morphium mit starker Salzsäure unter hohem Drucke; doch sind die Untersuchungen über dasselbe noch nicht abgeschlossen. Das Präparat wird in amorphem Zustande und krystallinisch geliefert. Das auf Apomorphin verarbeitete Morphium giebt davon sehr geringe Ausbeute, nur 5 bis 10 p. c. amorphes Apomorphin. Schon dessen Preis stellt sich daher sehr hoch, doch fast dreifach höher noch sind zur Zeit die Kosten des krystallisirten salzsauren Apomorphin.

Als Neuheiten liefern Gehe u. Co. zwei Extracte, *trocknes Malzextract* und *trocknes Mehlextract*. Beide treten auf gegen die, besonders was das Malxextract angeht, mit unermesslicher Reclame alle Tage und in allen Blättern der Welt aufgedrungenen flüssigen Extracte dieses Namens, die vielleicht selbst fälschlich so genannt werden; wenigstens ist das am meisten ausposaunte Berliner Malzextract in Wahrheit mehr eine bierähnliche Flüssigkeit, fertig sogleich zum Trinken und behaftet mit den allen solchen Flüssigkeiten anhaftenden physischen Mängeln und Gebrechen, als dass er einem kunstgerechten concentrirten Extracte gleicht, das somit zum Gebrauche in berechneten Lösungen auf ärztliche Vorschrift sich eignen würde. Dennoch wird mit demselben in Millionen von Fällen und auch mit Hilfe der Aerzte allüberall täglich curirt. Allerdings werden diese flüssigen Quasi-Extracte zu einem kleineren Theile auch eingedickt, in Latwergen- oder Honigconsistenz gebracht, aber beide Facons können wegen ihrer flüssigen oder feuchten Natur niemals constant sein und, abgesehen von ihrem Gehalte und ihrer stofflichen Zusammensetzung, keine Garantie für ihre Reinheit, Haltbarkeit und Zuverlässigkeit in der Wirkung bieten. Sie sind auch mehr oder minder bei längerer Aufbewahrung der Gährung und Schimmelbildung unterworfen. Um diesen schon in der Form begründeten, bedenklichen, die Gesundheit gefährdenden Uebelständen abzuhelfen, haben Gehe u. Co. schon seit einigen Jahren diese Extracte in trockner Substanz hergestellt, was zunächst mit dem Malzextracte geschah. Sie lieferten dasselbe in einer gelblichen, leichtem, flockigem, trocknem Schaume gleichenden, leicht löslichen Substanz. Dieses wirkliche Malzextract

hatte auch einen Erfolg, wiewohl einen im Verhältnisse nur kleinen, besonders als Material zur Darstellung von Malzchocolade, Malzconfecten u. dergl.; als Medicin auf ärztliche Verordnung gelangte es aber nur vereinzelt zur Verwendung. Die immerhin ermuthigenden Resultate bewogen die genannte Firma, auch das analoge Präparat, das Mehlextract, zu verarbeiten, das als Reconvalescenten- und Säuglingsnährstoff nicht minder wichtige sogen. Liebig'sche Nahrungsmittel oder Kindernahrung. Mittels ihrer grossen und trefflichen Apparate stellen sie ein Präparat dar, das trotz der ihm eigenen, immerhin geringer als beim Malzextracte auftretenden Hygroscopie sich sehr gut conservirt, constant und dabei leicht löslich und von angenehmem Geschmacke ist. Bereitet nach der Vorschrift LIEBIG's aus bestem ungarischen kalt gewalzten Weizenmehle, Malz und doppeltkohlensaurem Kali, ist es stofflich also den flüssigen Concurrenzfabrikaten gleich, während es vor diesen die mehrgedachten Vortheile der Zuverlässigkeit bei leichtester Löslichkeit voraus hat, somit dem Arzte festen Anhalt bietet. Mit mehr innerer Güte bieten beide Präparate, im Vergleich zu den flüssigen, relativ in der Ausgiebigkeit auch eine viel grössere Wohlfeilheit. (Deutsche Ind.-Ztg. 1872. 172 u. 185.)

Den Perrot'schen Gasschmelzofen hat WIESNEG in Paris, Place de la Sorbonne, neuerdings in folgender Weise verbessert. Die Dimensionen des Apparates sind beträchtlich reducirt. Das Gas tritt zunächst in einen horizontalen Behälter, in welchem es bei seinem Durchgange atmosphärische Luft durch 3 Oeffnungen ansaugt, deren Grösse durch eine kleine Drehplatte regulirt werden kann. Aus dem Behälter führen 6 Röhren unter den Schmelztiegel, die schräg gegen die Achse des Apparates gerichtet sind, so dass die Flamme eine rotirende Bewegung um den Apparat erhält und denselben vollständig umspült. Die Verbrennungsgase circuliren, bevor sie in den Schornstein treten, zwischen dem den Tiegel umgebenden inneren Mantel von feuerfestem Thone u. dem äusseren Mantel. Der Apparat, der nur 0,25 Mtr. Durchmesser hat und 70 Frcs. kostet, schmilzt in sehr kurzer Zeit 500 Grm. Kupfer, Gusseisen etc.; in verschiedenen Kleinindustrien ist er bereits sehr beliebt geworden. (D. Ind.-Ztg. 1872. 188.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 21. **Chemisches Central-Blatt.** 22. Mai 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrganges ist 7½ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

F. W. Krecke, Ueber die Beziehungen der *Drehungsfähigkeiten organischer Körper*. (J. f. prakt. Chem. [N. F.] **5**. 6.)

C. M. Stillwell, *Specifische Gewichte* und *Ausdehnungscoëfficienten von Oelen*. (Chem. News **25**. 148.)

Emil Herrmann, Formel für die *Spannkraft gesättigter Dämpfe*. (Wien. Sitzungsb. **64**. 623.)

Wildmann O. Whitehouse, Ueber ein neues *Hygrometer*, bestehend aus drei Thermometern, das eine mit befeuchteter, das andere mit trockner und das dritte mit durch Schwefelsäure benetzter Kugel. (Chem. News **25**. 123.)

2. Allgemeine Chemie.

Cannizzaro, Geschichtliche Notizen zur Entwicklung der *chemischen Molekulartheorie*. (Gazz. Chim. Ital. 1871. 288.)

Jul. Thomsen, Das Phänomen der *Affinität nach Multiplen gemeinschaftlicher Constanten*. (J. prakt. Chem. [N. F.] **5**. 248; C.-Bl. 1872. 257.)

Jacob Myers theilt Versuche mit, welche beweisen, dass die *Gase*, mit den gewöhnlichen *Trockenmitteln* behandelt, immer noch *Wasserdämpfe* enthalten. Er bezieht sich dabei auf die Versuche von Dubrunfaut u. Dumas (C.-Bl. 1872. 131); ohne sich im Mindesten zu Gunsten der von Dubrunfaut gestellten Behauptungen auszusprechen, kann er doch den Dumas'schen Versuchen keine Beweiskraft beilegen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 259.)

H. Karsten, Einfacher *Quecksilberverschluss*. (Ber. Chem. Ges. **5**. 282.)

Ferd. Fischer, *Vorlesungsversuche*. Um die Kraft zu zeigen, mit der die *Diffusion der Gase* durch poröse Scheidewände vor sich geht, benutzt Vf. folgenden Apparat: Eine poröse Thonzelle von 70 Mmtr. Durchmesser und 200 Mmtr. Höhe wird auf die obere weitere Oeffnung eines Trichters gekittet, der mit einem 1000 Mmtr. langen Glasrohre verbunden ist, über Trichter und Thonzelle dann eine Glasglocke gestürzt, durch deren durchbohrten Kork ein Gas eingeleitet werden kann. Das untere Ende des 1 Meter langen Rohres führt durch den Kork einer Flasche, welche zum Theil mit Wasser angefüllt ist, und eine zweite Durchbohrung dieses Korkes trägt ein zu einer Spitze ausgezogenes Rohr. Wird nun in die Glocke Kohlensäure geleitet, so steigt die Flüssigkeit aus der unteren Flasche in dem langen Rohre etwa 150 Mmtr. hoch; wird aber durch eine zweite Durchbohrung des Korkes der Glocke Wasserstoff geleitet, so spritzt fast augenblicklich ein 1500 Mmtr. hoher Flüssigkeitsstrahl empor. (Vergl. Wöhler, C.-Bl. 1871. 81.). — Um in Vorlesungen das *spec. Gew.* der Gase zur Anschauung zu bringen, benutzt Vf. einen ähnlichen Apparat. Die poröse Thonzelle des vorigen Apparates ist auf das Trichterrohr gekittet und darüber ein Glascylinder, der oben mit einem durchbohrten Korke verschlossen ist, gestürzt, so dass er von dem Trichterrande noch getragen wird. Durch den letztgenannten Kork kann ein Gas ein-

geleitet werden. Das untere Ende des Trichters ist wieder mittels eines durchbohrten Korkes in eine Flasche geführt, welche zum Theil mit roth gefärbtem Wasser gefüllt ist, und durch die zweite Durchbohrung derselben geht ein Glasrohr vom Boden der Flasche an, etwa 2 Mtr. in die Höhe. Wird nun in den über die Thonzelle gestürzten Glascylinder ein Gas geleitet, welches schwerer ist als die Luft, so steigt die Flüssigkeit in dem Trichterrohre um so höher, je schwerer das Gas ist; Gase, die leichter sind, treiben das Wasser in dem zweiten Rohre in die Höhe, z. B. Wasserstoff 2000 Mmtr., Leuchtgas 700 Mmtr. etc. (Ber. Chem. Ges. **5**. 264.)

3. Anorganische Chemie.

Maumené; Divers, Ueber die *Nichtexistenz der untersalpetrigen Säure;* vergl. C.-Bl. 1871. 460. (Chem. News **25**. 152.)

Streiff benutzt die *Bleikammerkrystalle*, um behufs Darstellung von salpetersaurem Diazobenzol einen regelmässigen Strom von reiner und nicht sehr erhitzter *salpetriger Säure* zu erzeugen. Man bringt dieselben in einen Apparat, der ein tropfenweises Zufügen von Wasser gestattet, und hat es dann in der Hand, einen mehr oder weniger kräftigen Strom von salpetriger Säure oder Stickstofftrioxyd zu entwickeln. Eine conc. Kammerkrystalllösung bereitet man sehr einfach dadurch, dass man unter steter Abkühlung einen Strom getrocknete schweflige Säure so lange in rothe rauchende Salpetersäure einleitet, bis die Flüssigkeit ölig geworden ist und mit Wasser reichliche Mengen von salpetriger Säure entwickelt. Diese Lösung wird in eine Kochflasche mit doppelt durchbohrtem Korke gebracht; durch die eine Oeffnung geht das Gasleitungsrohr, durch die andere eine Röhre, die, unten in eine feine Spitze ausgezogen, nach oben mittels eines kurzen Kautschukschlauches mit einem kleinen Trichter in Verbindung steht; durch einen Quetschhahn an dem Kautschukschlauche kann der Wasserzusatz beliebig regulirt werden. Zweckmässig ist es, den ganzen Apparat aufzuhängen, da es nöthig ist, während des Wasserzusatzes umzuschütteln. (Ber. Chem. Ges. **5**. 285.)

F. Sestini, Zur Geschichte des *Schwefelkohlenstoffes*. Der Schwefelkohlenstoff ist in etwa 1000 Thln. Wasser löslich. Die Lösung zersetzt sich allmälig im Dunkeln, schneller im Lichte. Mit Wasser und den Hydraten der alkalischen Erden giebt der Schwefelkohlenstoff zuerst Sulphüre, dann Sulphocarbonate, welche letztere sich mit den Hydraten zu krystallisirten Verbindungen von gelber oder rother Farbe vereinigen, z. B. die Kalkverbindung $\mathrm{ƟCaS_3}$, $3\,\mathrm{ƟaH_2Ɵ_2} + 7\,\mathrm{H_2Ɵ}$. Dieses Verhalten kann nach dem Vf. als eine Reaction auf Schwefelkohlenstoff benutzt werden. (Ber. Chem. Ges. **5**. 288.)

Is. Adams und **J. M. Merrick**, Ueber *Ammoniumnickelchlorid*. (Ch. News **25**. 187.)

J. H. Gladstone und **Alfr. Tribe**, Ueber die Einwirkung von *Sauerstoff auf Kupfernitrat*. Die Vff. hatten öfter Gelegenheit, zu beobachten, dass sich, wenn man eine Lösung von Kupfernitrat mit metallischem Silber in Berührung bringt, die Spitzen der ausgeschiedenen Silberkrystalle mit einem rothen Ueberzuge bedecken. Sie haben die Natur dieser Erscheinung genauer untersucht und gefunden, dass die Gegenwart von Sauerstoff dazu nöthig ist, und dass sich namentlich diejenigen Silberkrystalle, welche mit dem Kupfer in metallischer Berührung stehen, in solcher Weise überziehen. Der Ueberzug selbst besteht aus Kupferoxydul und bei seiner Ablagerung wird eine entsprechende Menge Kupfer von der Platte gelöst. Dieselbe Erscheinung tritt nun auch ein, wenn man statt des Kupfernitrates Kupfervitriol, und statt des Silbers Platin anwendet. Ebenso kann Chlor die Stelle des Sauerstoffes vertreten, und endlich treten auch ähnliche Erscheinungen ein, wenn man als positives Metall Zink mit Zinkchloridlösung anwendet, in welchem Falle Kupfer als negatives Metall dient; hierbei erhält man einen Ueberzug von Zinkoxyd. (Ch. News **25**. 193.)

4. Organische Chemie.

A. Popoff, Ueber die *Oxydation der Ketone*. Ausführlicher Bericht. (Ann. Chem. Pharm. **161**. 285; C.-Bl. 1872. 225.)

Reihe der fetten Körper.

D. Amato hat nach einer von H. Schiff in der Gazz. Chim. Ital. 1871. 376 gegebenen Notiz früher (Mai 1871) durch Einwirkung von *Chloral auf Anilin* einen Körper von der Formel $\mathrm{ƟCl_3.ƟH(NH.Ɵ_6H_5)_2}$ erhalten. Bald darauf erschien eine Notiz von Wallach über denselben Gegenstand (C.-Bl. 1871. 626). Schiff theilt nun mit, dass, da von Wallach keine näheren Mittheilungen darüber veröffentlicht worden seien, er Amato veranlasst habe, den Gegenstand von Neuem aufzunehmen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 290). Inzwischen ist indess folgende ausführliche Abhandlung von Wallach erschienen:

O. Wallach, Ueber die *Einwirkung einiger Amidoverbindungen auf Chloral* (vergl. C.-Bl. 1871. 626). *Anilin* giebt mit Chloral einen aus Alkohol in Drusen von wetzsteinför-

migen Krystallen, aus Aether-Alkohol in prachtvollen Prismen sich ausscheidenden Körper, dessen Constitution dem von Schiff dargestellten Aethylidendiphenylamin entspricht. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$ƟCl_3ƟƟH + 2Ɵ_6H_5NH_2 = ƟCl_3ƟH\begin{cases}NH.Ɵ_6H_5\\NH.Ɵ_6H_5\end{cases} + H_2Ɵ.$$

Das *Trichloräthylidendiphenylamin* schmilzt bei 100—101°, zersetzt sich aber schon durch längeres Erwärmen bei dieser Temperatur unter Bräunung; bis gegen 150° erhitzt, schwärzt es sich und wird vollständig zersetzt; bei schnellem Erhitzen findet die Zersetzung unter Abscheidung stark aufgeblähter Kohle Statt; dasselbe tritt beim Destilliren ein. Es ist unlöslich in Wasser und zersetzt sich beim Kochen damit unter penetrantem, an Cyanphenyl erinnerndem Geruche; dasselbe findet beim Kochen mit Alkohol Statt. Gegen Säuren ist es höchst unbeständig: Mit Salzsäure und Platinchlorid entsteht Anilinplatinsalmiak; mit conc. Schwefelsäure entweicht $SƟ_2$ u. Chloral destillirt über; wird es in trocknem Benzol gelöst und trockne Salzsäure eingeleitet, so scheiden sich grosse Mengen salzsauren Anilins aus, und wenn man nun das Benzol abdestillirt, so bleibt im Rückstande ein helles schweres, in Wasser und Säuren unlösliches Oel, das über Chlorcalcium zäh und fest wird, dessen Natur aber noch nicht näher bestimmt werden konnte. Mit wässrigen Alkalien zersetzt sich das Amin langsam, mit alkoholischem Kali rasch unter Entwicklung von unerträglichem Isonitrilgeruche. — *Toluidin* verhält sich dem Anilin analog. Man erhielt *Trichloräthylidenditoluylamin* nach

$$ƟCl_3ƟHƟ + 2Ɵ_6H_4ƟH_3.NH_2 = ƟCl_3ƟH\begin{cases}NH.Ɵ_6H_4ƟH_3\\NH.Ɵ_6H_4ƟH_3\end{cases} + H_2Ɵ.$$

Schmelzp. 114—115°; bei längerem Erwärmen auf 100° sich zersetzend. Gleichzeitig entsteht noch eine andere Verbindung in grossen durchsichtigen Krystalltafeln, wahrscheinlich $ƟCl_3ƟH\begin{cases}Ɵ.Ɵ_2H_5\\NH.Ɵ_6H_4ƟH_3\end{cases}$, welche man als *Trichloräthylidenäthoxyltoluylamin* (oder als Trichloraldehydammoniak, in welchem 1 Wasserstoffatom des Hydroxyls durch einen Aethylrest, 1 Wasserstoffatom des Ammoniaks durch einen Toluylrest ersetzt ist, oder endlich als Trichloracetal, in welchem ein $ƟƟ_2H_5$ gegen $NH\,Ɵ_7H_7$ ausgetauscht wurde) ansehen könnte. Dieser Körper ist äusserst leicht in Alkohol und Aether löslich, krystallisirt am schönsten aus Aether, dem eine geringe Menge Alkohol hinzugefügt ist, schmilzt bei 76—77°, ist beständiger als der vorige, in Wasser unlöslich und zersetzt sich beim Kochen damit allmälig unter Entwicklung eines unangenehmen Geruches; gegen wässrige Alkalien ist er ziemlich beständig; wässrige Säure spalten das entsprechende Toluidinsalz ab. — Auch mit den Amiden der Fettreihe hat Vf. Versuche angestellt (vergl. hierzu die Mittheilungen von O. Jacobsen über denselben Gegenstand C.-Bl. 1871. 259.) *Acetamid-Chloral* entsteht unter lebhafter Wärmeentwickelung sowohl bei Einwirkung von Acetamid auf Chloral als auch beim Eintragen von Acetamid in schmelzendes Chloralhydrat; krystallisirt am schönsten aus Alkohol-Aether, schmilzt bei 156—157°, lässt sich bei 100° ohne Zersetzung trocknen; bei der Destillation geht erst Chloral, dann Acetamid über, der Rest schwärzt sich und zerfällt vollständig. Mit wässrigen Alkalien hat Vf. ebenfalls Chloroformabspaltung beobachtet, aber über die Einwirkung verdünnter Säuren weichen seine Beobachtungen ab. Wird die Verbindung mit verdünnten Säuren unter Zusatz von Alkohol nur schwach erwärmt, so tritt alsbald ein starker Geruch nach Essigäther auf, ein Beweis, dass der Körper in wässriger saurer Lösung auch nicht besteht; hingegen bleibt er beim Einleiten von Salzsäuregas in seine ätherische Lösung unverändert. Mit conc. alkoholischem Kali tritt eine heftige Reaction ein und es bildet sich ein übelriechender Körper. — In Betreff des *Benzamid-Chlorals* sind des Vf's. Resultate entsprechend, nur dass er bei ihm eine grössere Beständigkeit gegen Säuren fand. Schmelzp. 150—151°. — *Entstehung von Trichloressigsäure aus Chloral.* Salpetrige Säure löst sich reichlich in Chloral auf und wird, in geschlossener Röhre damit im Wasserbade erhitzt, völlig reducirt. Beim Oeffnen des Rohres erstarrt die Masse meist zu Krystallen, welche von der anhaftenden gefärbten Flüssigkeit getrennt Trichloressigsäure sind. Diese Methode empfiehlt sich vielleicht mehr als die von Judson und von de Clermont (C.-Bl. 1871. 534) angegebene, wenn man schnell kleinere Mengen reiner Säure darstellen will. Bei der Darstellung selbst ist grosse Vorsicht anzuempfehlen, da der in den Röhren erzeugte Druck sehr bedeutend wird. — Schliesslich erwähnt Vf. noch eines Versuches, den er über die Einwirkung von Cyankalium und Chloral angestellt hat. (Ber. Ch. Ges. 5. 251.)

D. Amato hat die bei der Darstellung von *Oenanthol* aus Ricinusöl zurückbleibende harzige aufgeblähte Masse (Schiff, C.-Bl. 1870. 114; 1871. 152) untersucht. Dieselbe lässt sich durch Destillation vollständig in flüssige Verbindungen, meist Kohlenwasserstoffe, umwandeln. In dem unter 200° siedenden Antheile hat Vf. durch rauchende Schwefelsäure eliminirbare Homologe des Aethylens gefunden, und ausserdem in dem nicht mit Schwefelsäure verbindbaren Antheile Kohlenwasserstoffe von der Formel $Ɵ_nH_{2n+2}$. Häufige Fractionirung, Analyse und Bestimmung der Dampfdichte führten zur annähernden Reinigung

von Θ_7H_{16} (Siedep. 100°) und $\Theta_{11}H_{14}$ (Siedep. 180—185°). Ausserdem wurden noch die Portionen 145—150° (81,7 Θ und 14,8 H), 160—165° (81,5 Θ und 15,6 H), 195—200° (82,6 Θ und 14,7 H) analysirt. Es fanden sich auch noch sauerstoffhaltige Verbindungen beigemengt. (Ber. Chem. Ges. **5**. 290.)

Jungfleisch, Ueber die Bildung von *Ameisensäure bei der Oxydation von Glycerin.* Vf. hält die Angabe von Heintz über diesen Gegenstand (C.-Bl. 1870. 316) für nicht erwiesen. H. neutralisire das Oxydationsproduct unvollständig, unterwerfe es der Destillation und erhalte so im Destillate Ameisensäure. Da nun das Product Glycerin u. Oxalsäure enthalte, so stamme jedenfalls ein Theil der von H. gefundenen Ameisensäure von der Zersetzung der Oxalsäure her. (Ber. Chem. Ges. **5**. 293.)

D. Amato, Einwirkung von *Cyankalium auf Dichloressigäther.* Hierbei erhielt Vf. nicht Dicyanessigäther, sondern *Dicarbamidoessigäther*

$$\Theta H \left\{ \begin{array}{l} \Theta\Theta.NH_2 \\ \Theta\Theta.\Theta.\Theta_2H_5 \\ \Theta\Theta.NH_2 \end{array} \right.$$

welcher aus Wasser umkrystallisirt, in bei 190—191° schmelzbaren, farblosen Prismen erscheint, die sich oberhalb 200° zersetzen. Die Verbindung ist neutral und fällt Platinchlorid nicht. Die Säure $\Theta H(\Theta\Theta_2H)_2$ konnte bis jetzt nicht daraus erhalten werden, wohl aber als directe Zersetzungsproducte derselben Malonsäure, Oxalsäure, Essigsäure und wahrscheinlich Glykolsäure. (Nuovo Cimento [2] **5**. u. **6**. 131; Ber. Chem. Ges. **5**. 290.)

Campani hat aufs Neue bestätigt, dass bei der *spontanen Zersetzung der Blausäure* sich *Harnstoff* bildet. (Ber. Chem. Ges. **5**. 287.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

A. Baeyer, Ueber die *Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen,* Forts. von C.-Bl. 1872. 150. Den durch Einwirkung von Bittermandelöl auf Pyrogallussäure erhaltenen farblosen Körper erhält man rein, wenn man eine Lösung von Pyrogallussäure in Salzsäure mit einem gut durchgeschüttelten Gemische von Bittermandelöl mit sehr viel Salzsäure in der Kälte zusammenbringt. Man erhält in dieser Weise den Körper schliesslich völlig farblos, in Alkohol so gut wie unlöslich, etwas löslich in Aceton, in schief abgeschnittenen Prismen krystallisirend und von der Zusammensetzung $\Theta_{26}H_{22}\Theta_7$, der Gleichung $2\Theta_7H_6\Theta + 2\Theta_6H_6\Theta_3 = \Theta_{26}H_{22}\Theta_7 + H_2\Theta$ entsprechend. Um die Richtigkeit dieser Formel zu controliren, wurde der Versuch mit *salicyliger Säure* und Pyrogallussäure wiederholt. Die hierbei erhaltene Substanz ist farblos, krystallisirt in kleinen sechsseitigen Tafeln und besitzt die Zusammensetzung $\Theta_{26}H_{22}\Theta_9$, entsprechend der Gleichung: $2\Theta_7H_6\Theta_2 + 2\Theta_6H_6\Theta_3 = \Theta_{26}H_{22}\Theta_9 + H_2\Theta$. Nach derselben Gleichung bildet sich auch die Verbindung von Bittermandelöl mit *Naphtol* beim Vermischen dieser Substanzen mit einer Säure. Der Körper hat nämlich, im Vacuum getrocknet, die Zusammensetzung $\Theta_{34}H_{26}\Theta_3$, entsprechend der Gleichung: $2\Theta_7H_6\Theta + 2\Theta_{10}H_8\Theta + \Theta_{34}H_{26}\Theta_3 + H_2\Theta$. Das Bittermandelöl scheint sich immer in diesem Verhältnisse mit den Phenolen zu verbinden (auch mit dem gewöhnlichen Phenol, dessen Verbindung [a. a. O.] aber noch keine genau stimmenden Zahlen gegeben hat); ob dies indessen auch die anderen Aldehyde thun, muss noch dahingestellt bleiben, weil die betreffenden Verbindungen mit Aldehyd, Chloral, Glyoxyl, Furfurol etc. zwar dargestellt, aber noch nicht hinreichend untersucht worden sind. Jedenfalls steht aber für das Bittermandelöl fest, dass für eine Aldehydgruppe ein Phenol aufgenommen wird, gerade wie ein Molekül Phtalsäureanhydrid zwei Moleküle Phenol aufnimmt, weil darin die Säuregruppe zweimal vorkommt, und wie nach Grabowski die vierbasische Pyromellithsäure zwei, drei und vier Naphtole bindet. Und es erscheint demnach am wahrscheinlichsten, dass bei der Einwirkung des Bittermandelöles auf Phenol zunächst die Verbindung $\Theta_6H_5.\Theta H(\Theta H).\Theta_6H_4(\Theta H) = \Theta_7H_6\Theta + \Theta_6H_6\Theta$ entsteht, und dass erst in einer zweiten Periode der Reaction 2 Mol. dieser Verbindung Wasser abgeben, um die Substanz „2 Aldehyd + 2 Phenol — 1 Wasser“ zu bilden. Diese Anhydridbildung kann in verschiedener Weise stattfinden, wie man aus der Isomerie der beiden Pyrogallussäure-Bittermandelöl-Verbindungen sieht. Die noch hypothetische Substanz: „1 Aldehyd + 1 Phenol“ steht in einem sehr einfachen Zusammenhange zu der kürzlich von Paterno (C.-Bl. 1872. 199) entdeckten Verbindung des Benzyls mit dem Phenol, welche er nach der Zincke'schen Methode aus Benzylchlorür und Phenol erhalten hat. Dieses benzylirte Phenol, das wahrscheinlich auch bei der Einwirkung wasserentziehender Substanzen aus Benzylalkohol und Phenol dargestellt werden kann, ist nämlich ein Reductionsproduct jener Aldehydsubstanz:

1. $\Theta_6H_5.\Theta H_2.\Theta_6H_4(\Theta H)$, benzylirtes Phenol,
2. $\Theta_6H_5.\Theta H(\Theta H)\Theta_6H_4(\Theta H)$, hypothetische Aldehydverbindung,
3. $\Theta_6H_5.\Theta\Theta\Theta_6H_4(\Theta H)$, benzoylirtes Phenol,

und die unter 3. aufgeführte Substanz ist ein Oxydationsproduct derselben, welches sich voraussichtlich auch aus Phenol und Benzoësäure wird darstellen lassen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 280.)

Paterno, Einwirkung von *Brom auf Aethylbenzyläther.* Hierbei entstehen Benzaldehyd, Benzoylbromür, Benzylbromür, Bromäthyl, Bromwasserstoff und eine geringe Menge Wasser:

$$C_6H_5.CH_2.O.C_2H_5 + Br_2 = C_6H_5.CHO + HBr + C_2H_5Br \text{ und}$$
$$C_6H_5.CH_2.O.C_2H_5 + 2HBr = C_6H_5.CHBr + C_2H_5Br + H_2O.$$

Das Brombenzoyl soll durch Einwirkung von Brom auf Benzaldehyd entstehen. Es wurde in farblosen, bei 80° schmelzenden Krystallen gefunden. (Gazz. Chim. Ital. 1871. 586; Ber. Chem. Ges. 5. 288.)

Arno Behr, Ueber einige Derivate des *Tetraphenyläthylens.* Dieser Körper wurde von dem Vf. durch Behandlung von Benzophenonchlorid mit fein vertheiltem Silber nach $[(C_6H_5)_2 CCl_2]_2 + Ag_4 = 4Ag\,Cl + C_2(C_6H_5)_4$ erhalten. *Tetraphenyläthylenoxyd*, $(C_6H_5)_4O$, entsteht, wenn man die Lösung des Kohlenwasserstoffes in Eisessig mit Chromsäure behandelt; es löst sich und krystallisirt leicht in Eisessig, Benzol, Aether; bildet mit conc. Schwefelsäure eine Sulphosäure; verflüchtigt sich bei starkem Erhitzen ohne Rückstand und wird durch überschüssige Chromsäure, wie der Kohlenwasserstoff selbst, in Benzophenon verwandelt. — *Tetraphenyläthylentetrasulphosäure* erhält man durch Erhitzen von Tetraphenyläthylen mit conc. Schwefelsäure. — *Tetraoxytetraphenyläthylen*, $C_2(C_6H_4OH)_4$, wird durch Behandlung des rohen Barytsalzes mit schmelzendem Kali gewonnen; farblose, dünne Blättchen, beim Trocknen violett werdend, doch völlig trocken unveränderlich; schmelzen erst über 300°. In seinen Lösungen in Eisessig, Alkohol und Aether wird der Körper leicht oxydirt. Zur Reindarstellung des Oxydationsproductes eignet sich am besten das Eisenchloryd. Versetzt man die Lösung des Tetraoxytetraphenyläthylens in Eisessig, nachdem sie erkaltet ist, mit einer Lösung von Eisenchlorid in Eisessig, so wird die Flüssigkeit dunkelblutroth und undurchsichtig und es beginnt die Ausscheidung von grün metallisch glänzenden Krystallen, die sich als schweres Pulver zu Boden setzen. Die Krystalle halten in diesem Zustande noch Wasser zurück, das sie nur schwierig abgeben. Zwei Analysen mit der Substanz, die im Vacuum, resp. bei 150° getrocknet war, sprachen für die Formel $C_{26}H_{16}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Beim Erhitzen auf 180° erhielt man Zahlen für die Formel $C_{26}H_{18}O_4$. Aller Analogie nach sind durch das Eisenchlorid im Tetraoxytetraphenyläthylen 2 Hydroxylwasserstoff oxydirt worden und dafür einmal die Chinongruppe O_2 entstanden. Der Körper liesse sich mit dem Chinhydron vergleichen und würde sich schematisch so darstellen:

Chinhydron.	Farbstoff aus Tetraoxytetraphenyläthylen.
C_6H_4OH	$C_2 \{ C_6H_4OH$
$O >$	$C_6H_4O >$
C_6H_4O	C_6H_4O
OH	C_6H_4OH

Die grünen Krystalle geben zerrieben ein rothes Pulver. Sie lösen sich nicht in Wasser, Aether, Chloroform, Benzol, wenig in Alkohol. Beim Kochen mit Eisessig verändern sie sich. Alkalien lösen sie mit intensiv blaugrüner Farbe. Säuren fällen daraus je nach der Concentration hell- oder dunkelrothe Niederschläge. Durch Versetzen einer alkalischen Lösung der Substanz mit Alaun erhält man eine schmutzigrothe Thonerdeverbindung. Durch Zinkstaub wird die alkalische Lösung leicht reducirt. — Der Körper ist ein weiteres erläuterndes Beispiel zu der Annahme, dass die chinonartige Bindung zweier Sauerstoffatome im Molekül die betreffenden Verbindungen zu gefärbten macht. Andererseits steht er in Verbindung mit der von Baeyer entdeckten Classe der Phenolfarbstoffe. Das Tetraoxytetraphenyläthylen besteht eben aus 4 Phenolen, die durch die Gruppe C_2 zusammengehalten werden und geht durch Oxydation in die gefärbte Substanz über, wie umgekehrt die Phenolfarbstoffe durch Reduction ungefärbte Hydroverbindungen liefern. (Ber. Chem. Ges. 5. 277.)

R. Braun und **Ph. Greiff**, Ueber ein neues *Zersetzungsproduct aus käuflichem Anilin.* Bei der Destillation grösserer Mengen Anilins mit etwas Kalk erhält man zuletzt Portionen, die sich nicht klar in Salzsäure lösen. Vff. stellten daraus einen in schönen, weissen Blättchen sublimirenden Körper dar, den sie jetzt für identisch mit Carbazol erkannt haben. Die Vff vermuthen, dass sich der Körper erst bei hoher Temperatur bildet, wenn das schon trocken werdende Gemisch von Anilin und Kalk die heissen Kesselwände berührt. (Ber. Chem. Ges. 5. 276.)

Julie Lermontoff, *Zusammensetzung des Diphenins.* Das Diphenin wird mit allen Eigenschaften, welche ihm seine Entdecker Gerhardt und Laurent zuschreiben, erhalten, wenn man reines Dinitroazobenzol mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium im Kolben mit Rückflusskühler kocht, bis keine Schwefelausscheidung mehr stattfindet. Versetzt man die vom Schwefel abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit mit Wasser, so scheidet sich die Base als gelbe krystallinische Masse aus, welche an der Luft etwas dunkelt, ohne sich aber wesentlich zu verändern. Man löst nunmehr in Salzsäure, wodurch eine tiefroth gefärbte Flüssigkeit entsteht, die, mit Ammoniak versetzt, das Diphenin als gelbes Krystallpulver fallen lässt, welches, nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, das Diphenin im Zustande der Reinheit darstellt. Das reine Diphenin ist in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol sowohl wie in Aether löst es sich mit Leichtigkeit. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 145°. Die Analyse zeigte, dass das Diphenin 2 At. Wasserstoff mehr enthält als Gerhardt und Laurent darin annehmen, also

$C_{12}H_{14}N_4$. Hiernach ist es als eine Hydroverbindung charakterisirt. Es bildet eine Reihe sehr schön krystallisirter Salze, von denen analysirt wurden: das salzsaure und das salpetersaure Salz. — Behandelt man Dinitroazobenzol nicht mit heissem, sondern mit kaltem Schwefelammonium, so bildet sich kein Diphenin, sondern eine neue Verbindung, welche in gelbem, in Wasser völlig unlöslichen und selbst in siedendem Alkohol nur spärlich löslichen Nadeln krystallisirt. Mit Säuren geht dieser Körper keine Verbindung ein. Schmelzp. 220°. Die Analyse gab Zahlen für die Formel $C_{12}H_{10}N_4O_4 = C_{12}H_8(NO_2)_2N_2H_2$, *Hydrodinitroazobenzol*. Dasselbe wird bei der Destillation vollkommen zersetzt. Erhitzt man es aber längere Zeit auf eine zwischen 220° und 250° liegende Temperatur, so hat es sich in ein Gemenge von Dinitroazobenzol und Nitranilin zerlegt:

$$2[C_{12}H_{10}(NO_2)_2N_2] = C_{12}H_8(NO_2)_2N_2 + 2[C_6H_6(NO_2)N].$$

Das so erhaltene Nitranilin ist identisch mit dem von Hofmann und Muspratt aus dem Dinitrobenzol erhaltenen, welches bei 110° schmilzt. Das Hydrodinitroazobenzol amidirt sich beim Kochen mit Schwefelammonium, wie zu erwarten war, alsbald zu Diphenin. Bei dieser Gelegenheit wurde noch einmal die Bildung des β-*Phenylendiamins* beobachtet, was schon früher von Hofmann bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Dinitroazobenzol geschehen ist. Wir haben also hier den bemerkenswerthen Fall, dass dasselbe Agens, je nach den Bedingungen seiner Anwendung, drei ganz verschiedene Producte liefert. (Ber. Chem. Ges. **5**. 231.)

Merz und **Weith**, Ueber das *Diphenylamin*. Das der Technik entnommene Diphenylamin krystallisirte aus heissem Ligroin in glänzenden, grossen, wie Naphtalin aussehenden Blättern, schmolz constant bei 54° und zeigte erst beim Erwärmen einen deutlichen Blumengeruch. Mit conc. Schwefelsäure (im Verhältniss 5 u. 6) langsam erwärmt, giebt es eine *Mono-* und eine *Disulphosäure*. Das Bariumsalz der ersteren, $Ba(C_{12}H_{10}NSO_3)_2$, ist in Wasser wenig löslich u. krystallisirt in kleinen compacten Blättern; das der letzteren, $Ba(C_{12}H_9NS_2O_6) + 2H_2O$, dagegen wird von Wasser leicht gelöst und bildet blumenkohlartige Massen. Aehnliche Unterschiede in der Löslichkeit zeigen die Bleisalze. Die verschiedenen Salze, wie auch die freien Säuren sind sehr beständig; letztere zerfallen in salzsaurer Lösung erst über 200° hauptsächlich in Diphenylamin und Schwefelsäure. Oxydationsmittel veranlassen charakteristische Färbungen; mit conc. Schwefelsäure schön violet, mit chlorsaurem Kali und Salzsäure intensiv violet, mit übermangansaurem Kali lebhaft grün. — *Acetyldiphenylamin*, $N\{(C_6H_5)_2(C_2H_3O)$, aus Chloracetyl u. Diphenylamin erhalten, bildet grosse, perlmutterglänzende, meist keilförmig gestaltete Inseln vom Schmelzpunkt 99,5°. Von Schwefelkohlenstoff wird Diphenylamin auch bei 270° kaum noch angegriffen. Chlorkohlensäureäther und Diphenylamin geben neben salzsaurem Diphenylamin das *Urethan*, $N\{(C_6H_5)_2(CO.O.C_2H_5)$; es krystallisirt vorzüglich leicht aus Ligroin in schönen, farblosen Prismen, welche zuerst 72°, dann, wenn längere Zeit geschmolzen worden ist, bei 66° schmelzen. Durch kochendes Anilin wird das Urethan leicht zersetzt. (Ber. Chem. Ges. **5**. 283).

V. Wartha, *Directe Oxydation des Anthrachinons durch Kalihydrat.* Vf. hat früher (C.-Bl. 1870. 436) angegeben, dass sich das Anthrachinon direct durch Einwirkung von Kalihydrat oxydiren lässt Graebe und Liebermann haben dies, abweichend von einer ihrer früheren Angaben, bestätigt gefunden, doch gelang es diesen nicht, die Entstehung von Alizarin dabei zu constatiren; es soll sich bei ca. 250° die Masse alizarinblau färben, welche Farbe indess beim Verdünnen mit Wasser verschwinde. Hierdurch sah sich Vf. veranlasst seine Versuche zu wiederholen, wobei er seine früheren Resultate wieder erhalten hat. Erhitzt man Anthrachinon mit wasserhaltigem Kali, setzt dann eine alkoholische Lösung von Anthrachinon hinzu, so bemerkt man nach längerem, unter fortwährendem Umrühren fortgesetztem Erhitzen, wie sich die Masse schön grün färbt und schliesslich die purpurblaue Farbe des Alizarin-Kalis zeigt. Die Schmelze, mit Wasser übergossen, löst sich mit derselben Farbe in Wasser, aus welcher Lösung das Alizarin mit Salzsäure gefällt herausgeschüttelt werden kann; die gelbe ätherische Lösung, mit einigen Tropfen Kalilauge geschüttelt, färbt dieselbe rothviolet. (Ann. Chem. Pharm. **161**. 305.)

H. Schiff hat sich mit der weiteren Entwickelung der *Gerbsäurefrage* beschäftigt. (C.-Bl. 1872. 102). Es wurde der directe Nachweis geliefert, dass das reinste käufliche Tannin zu etwa $^9/_{10}$ aus Digallussäure besteht. Der Nachweis gründete sich auf die verschiedene Löslichkeit der Acetylderivate der Glykose und der Digallussäure. Die Acetylgerbsäure wurde durch Magnesia zersetzt. Die so dargestellte, vollkommen zuckerfreie Gerbsäure hatte alle ihre charakteristischen Eigenschaften und zersetzte sich beim Kochen mit Säuren in Gallussäure ohne Nebenproduct. Die Acetylgerbsäure aus natürlichem Tannin ist vollkommen identisch mit dem Aceylderivat der mittels Arsensäure und Gallussäure dargestellten Digallussäure, jedoch verschieden von der Acetylgerbsäure aus dem mit $POCl_3$ dargestellten Condensationsproduct. Diese Verschiedenheit bezieht sich nur auf die Anzahl von Acetylgruppen, welche in beide Verbindungen eingeführt werden kann; die anderen Reactionen sind vollkommen gleich. Vf. ist gerade daran, diesen Gegenstand zum Abschluss zu bringen; derselbe hat umsomehr Interesse, als er zugleich einen Beitrag zur Erkenntniss

liefert, in welcher Weise bei den Reactionen von $P\Theta Cl_3$ und von Arsensäure der Act der Condensation vor sich geht. (Ber. Chem. Ges. **5**. 291.)

O. Loew, Ueber einige neue *Abkömmlinge des Albumins*. Seit seiner letzten Mittheilung über denselben Gegenstand (C.-Bl. 1871. 277) hat Vf. einige weitere Versuche über die Reduction der *Hexanitroalbuminsulphonsäure* ausgeführt. Er fand seine Erwartung, dass darin alles $N\Theta_2$ durch NH_2 ersetzt werden könnte, bestätigt. Hexanitroalbuminsulphonsäure wird in einem nicht zu grossen Ueberschusse von Ammoniak gelöst und ein Strom Schwefelwasserstoffgas eine Zeit lang hindurchgeleitet. Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung wird in einem Kolben im Wasserbade erhitzt, bis alles Schwefelammonium verflüchtigt ist, dann der Schwefel abfiltrirt und das Filtrat mit Essigsäure versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Dieser Niederschlag wird mit Wasser und Alkohol gewaschen und sorgfältig getrocknet. Seine Analyse lieferte Zahlen für die Formel

$$\Theta_{72}\left\{\begin{array}{c}H_{100}\\(NH_2)_6\\S\Theta_2\Theta H\end{array}\right\}N_{18}S\Theta_{22}.$$

Der neue Körper ist ein gelblichbraunes fast unfühlbares Pulver, unlöslich in verdünnter Säure, löslich in conc. Chlorwasserstoffsäure, leicht löslich in Alkalien, doch bei Anwendung von Wärme unter Ammoniakentwickelung zersetzbar. Von Salpetersäure wird er energisch angegriffen und löst sich darin unter Entwickelung salpetriger Dämpfe. (Ch. N. **25**. 164.)

7. Analytische Chemie.

Campani fand, dass eine von Peloggio vorgeschlagene Jodreaction (Elektrolyse der mit Stärkekleister und HCl versetzten Flüssigkeit) viel weniger empfindlich ist, als die gewöhnlichen Jodreactionen mit Bromwasser und Stärke oder Schwefelkohlenstoff. (Ber. Chem. Ges. **5**. 287.)

F. Selmi, Erfahrungen über die Auffindung kleiner Mengen von *Arsen und Phosphor in Vergiftungsfällen*. (Ber. Chem. Ges. **5**. 289.)

T. L. Patterson, Einige Versuche mit *Fehling's Kupferlösung*. (Ch. N. **25**. 149.)

G. Glässner, Ueber Eigenschaften, Prüfung und Nachweisung einiger häufig vorkommenden *fetten Oele des Pflanzenreiches*. (Arch. f. Pharm. **149**. 201.)

E. Kopp benutzt das *Diphenylamin als sehr empfindliches Reagens* zur Erkennung und zur quantitativen Bestimmung von salpetriger oder Salpetersäure in käuflicher Schwefelsäure. Man löst Diphenylamin in reiner Schwefelsäure unter Wasserzusatz. Die klare farblose Lösung erzeugt in gewöhnlicher Schwefelsäure von 60 oder 66° B. oder Kammersäure (52° B.), selbst wenn nur Spuren von salpetriger Säure zugegen sind, auf der Stelle eine sehr schöne blaue Färbung, die beständiger als unter anderen Umständen sich Stunden, ja Tage lang unverändert hält. Die Probe eignet sich auch zu einer colorimetrisch-quantitativen Bestimmung. (Ber. Chem. Ges. **5**. 284.)

Campani fand, dass ammoniakalische Carminlösung im Spectrum dieselben Absorptionsbänder hervorruft, wie wässrige Blutlösung; wässrige Carminlösung dagegen nicht. (Ber. chem. Ges. **5**. 287.)

8. Technische Chemie.

Joh. Lhotsky, Der Abbau des mächtigen *Kohlenflötzes zu Kladnó*. (Oesterr. Zeitschr. **20**. 113. 122.)

G. von Uslar, *Montanistische Skizzen aus Mejico*. (B.- u. Hüttenm.-Z. **31**. 161.)

Aug. Grützner, *Theorie der amerikanischen Amalgamation*. (B.- u. Hüttenm.-Z. **31**. 90. 109. 112.)

M. G. Clerc, Theorie und Praxis der *mechanischen Erzaufbereitung*. (B.- u. Hüttenm.-Z. **31**. 145.)

Wedding und **Ulrich**, *Kupferextraction aus abgerösteten Schwefelkiesen* durch Chloration in England. Ausführlicher Bericht des bereits C.-Bl. 1871. 250 beschriebenen Henderson'schen Verfahrens. (B.- u. Hüttenm.-Z. **31**. 145; C.-Bl. 1872. 235.)

Thomas M. Drown, Die Erlangung der *Gleichmässigkeit beim Bessemerstahl*. (B.- u. Hüttenm.-Z. **31**. 163; C.-Bl. 1872. 234.)

P. Tunner, *Danks' Puddlingsofen als Ergänzung des Bessemerprocesses*. Durch den rotirenden Puddlingsherd wird nicht nur ein rascheres, vollkommeneres und billigeres Puddeln als in den Handpuddlingsöfen erreicht, sondern es erfolgt hierbei auch insbesondere die Abscheidung des Phosphors viel vollständiger, also gerade desjenigen Bestandtheiles, der sich als der Hauptfeind des Bessemerns erweist. Während der Bessemerconverter bei den phosphorreineren Roheisensorten die wirklich unmenschliche Anstrengung des Handpuddelns völlig entbehrlich macht, scheint in dem Maschinenpuddlingsofen wenigstens annähernd derselbe Dienst für die phosphorhaltigen Roheisensorten geboten zu sein. Die Ursache für vollständigere Abscheidung des Phosphors ist nach des Vfs. Ansicht in der Ausfütterung des Ofens mit reichen reinen Eisenerzen zu suchen. Bei jeder 600 Pfd. Roh-

eisen betragenden Charge werden 650—670 Pfd. gepuddeltes Eisen ausgebracht. Es mussten also aus den Erzen des Ofenfutters mindestens 80—100 Pfd. Eisen ausreducirt sein. Nach Danks' Angabe sollen von den verwendeten reinen Erzen nahe an 50% des darin enthaltenen Eisens gewonnen werden. Es folgt daraus also, dass bei jeder solchen Charge ungefähr 100 Pfd. Eisen aus den Erzen in die Schlacke geführt werden, und es muss diese Menge, da die Erze selbst nur wenige Procente Kieselerde enthalten dürfen, und aus dem Roheisen gleichfalls nur wenige Procente Kieselsäure resultiren können, eine sehr basische, eisenreiche Schlacke geben. Die Zusammensetzung dieser Schlacke wird allerdings durch die vielen anderweitigen Zusätze an Zänge- und Puddlingsschlacke wesentlich geändert; allein die Oberfläche des Futters im Ofen, mit welcher das Eisen fortwährend in frische Berührung gebracht wird, bietet demselben beständig die vorwaltenden Eisenoxydate dar. Der abzuscheidende Phosphor kann nur als Phosphorsäure in die Schlacke übergehen, indem er theilweise reducirend auf die Eisenoxydate wirkt, um sich sofort als Säure mit einem anderen Theile des Eisenoxyduls zu verbinden. Dass der Uebertritt des Phosphorgehaltes in die Schlacke nur bei Anwesenheit einer sehr eisenreichen Schlacke erfolgt, haben nicht allein die neueren Untersuchungen der Producte des gewöhnlichen Puddlingsprocesses gezeigt, sondern ist aus den Resultaten des Betriebes der Stücköfen und der Rennfeuer, gegenüber dem Resultate des Hohofenbetriebes schon länger bekannt. Es würde schwer halten, und jedenfalls sehr kostspielig sein, in einer anderen Art und in gleich wirksamer Weise dem abzuscheidenden Phosphor und Silicium so vieles und so reines Eisenoxydat darzubieten, als es in der Ausfütterung des Danks'schen Puddlingsofens der Fall ist. Aus diesem Grunde erscheint der Danks'sche Puddlingsofen zur Abscheidung des Phosphors und Siliciums vorzugsweise geeignet, und erweisen sich diese beiden Verunreinigungen hierbei sogar als nützlich, indem sie zur Vermehrung des Ausbringens an Puddlingseisen beitragen. (Oesterr. Z. f. B.- u. Hüttenw. **20.** 138.)

C. Bischof, *Analytische und pyrometrische Werthbestimmung der Graphite.* Die Resultate dieser Untersuchungen sind folgende: 1. Bei den Graphiten ist, hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit als feuerfester Zusatz, die quantitative Ermittelung des Kohlenstoffes einerseits oder der Beimengungen andererseits nicht maassgebend, unter der selbstverständlichen Voraussetzung, dass keine aussergewöhnlichen Differenzen (welche allerdings sehr bedeutend sein können) zwischen diesen Bestandtheilen obwalten. Weder die grössere oder geringere Menge des Kohlenstoffes, noch die der Beimengungen, selbst wenn erstere nach vorstehendem Beispiele 8% beträgt, ist entscheidend. 2. Vielmehr kommt es auf die Qualität der accessorischen Bestandtheile resp. auf das Verhältniss der Thonerde zu den Flussmitteln an (welches, wenn ein umgekehrtes, wie bei den feuerfesten Thonen, um so beachtenswerther ist), nebst dem eventuell ergänzenden, dem der Thonerde zur Kieselsäure. 3. Die Beschaffenheit der Kohle, deren grössere oder geringere Unverbrennlichkeit, spielt eine Rolle mit; doch erst in zweiter Linie. Bei gleichen oder sehr ähnlichen Gesammtverhältnissen ist der Qualität des Kohlenstoffes ein Ausschlag beizumessen. 4. Die genaue chemische Analyse giebt in der Regel einen ganz bestimmten Anhalt wie sichere Führung. Wenn die Analyse gleichkommende, sich compensirende Werthe nachweist, so ist als praktisches Kriterium der pyrometrische Versuch zu Rathe zu ziehen. 5. Die Ausführung beider Untersuchungen, der analytischen wie pyrometrischen, wenn auch nicht immer beide unbedingt erforderlich sind, empfiehlt sich wegen der schliesslichen stetigen Controlle. Eine Uebereinstimmung zwischen dem analytischen und pyrometrischen Resultate bildet die Probe der Richtigkeit, wie ein Nichtübereinstimmen unzweideutig auf Beobachtungsfehler schliessen lässt. (Polyt. J. **204.** 139.)

A. Habets, Ueber die *Agglomeration der Brennstoffe.* (B.- u. Hüttenm.-Z. **31.** 153.)

Col. Stuart Wortley, Verfahren mit *Bromsilber-Collodion.* Die zum Ueberziehen der Platte nöthige Emulsion wird nach folgender Vorschrift hergestellt: 480 Thle. Rohcollodion, 7 Thle. wasserfreies Bromcadmium, 30 Thle. salpeters. Uranoxyd, 18 Thle. salpeters. Silberoxyd. Um das Uransalz zu reinigen, löst man einen Theil desselben in zwei Theilen Aether und lässt die Lösung einige Stunden stehen. Das Krystallisationswasser sammelt sich am Boden der Flasche. Zur Bereitung der Emulsion verwendet man nur die überstehende ätherische Lösung von reinem Uransalze. Reagirt diese Lösung nicht sauer auf Lackmuspapier, so setzt man auf je 30 Grn. einen oder zwei Tropfen Salpetersäure zu. Wichtig ist es, eine geeignete Collodionwolle anzuwenden. Gewisse Sorten liefern ein Collodion, das im Emulsionsverfahren ganz unbrauchbar ist. Zum Hervorrufen zieht Wortley einen starken alkalischen Entwickler vor; das Uransalz unterstützt den Entwickler energisch und wirkt in dieser Beziehung sehr günstig. Das Arbeitszimmer muss eine möglichst prononcirt orangefarbene Beleuchtung haben: die für den feuchten Process genügende Färbung reicht beim Emulsionsprocess nicht aus. Zur Entwickelung dient folgende Lösung: Auf eine Unze Wasser und Alkohol giebt man 20 Tropfen Pyrogallussäurelösung, 40—60 Tropfen Auflösung von kohlens. Ammon und 5—10 Tropfen Bromkaliumlösung; alle diese Lösungen sind im Verhältniss von 1 : 5 angesetzt. Das kohlensaure Ammon muss frisch (nicht an der Luft zerfallen), und die Pyrogallussäure von der besten Sorte sein. Die

Emulsion wird auf die Platte gegossen; nach dem Erstarren wird die Schicht in Wasser gewaschen und im feuchten Zustande belichtet. Der Entwickler wird ohne Weiteres aufgegossen; das Bild kommt rasch hervor und wird durch Zusatz von mehr Ammon kräftiger. Verstärken kann man sowohl durch fortgesetzte Anwendung des obigen Entwicklers, als mit Pyrogallussäure und Silber. Die Negative sind in jeder Beziehung vollkommen. Sie sind äusserst zart, voller Abstufungen, von feinem Niederschlag und vorzüglicher Farbe, und zugleich harmonisch und brillant. (Phot. Arch. **13**. 73.)

Haughton Gill, Ueber *Zuckerfabrication und Raffinerie*. (Chem. N. **25**. 78. 111.)

Ueber die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern,

von

Ed. Linnemann. *

Synthese der normalen Buttersäure; von Ed. Linnemann und V. v. Zotta. Die hier untersuchte Buttersäure war durch Kochen von 100 Grm. des reinen, normalen, aus Gährungsproducten erhaltenen Jodpropyls mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium dargestellt. Nach 30 stündigem Kochen wurde abdestillirt und das butyronitrilhaltige Destillat in üblicher Weise durch Kochen mit weingeistigem Kali zunächst auf buttersaures Kali verarbeitet. Zur Abscheidung der Buttersäure wurde die noch alkalische weingeistige Lösung zunächst mit Salzsäure neutralisirt, dann zur Trockne gebracht, und der trockne Rückstand mit trockenem Salzsäuregas zerlegt. Die fast wasserfrei abdestillirte Buttersäure wurde zunächst durch zweimalige Destillation von Salzsäure und hierauf durch Schütteln mit $P_2\Theta_5$ gänzlich von Wasser befreit. Nach einer nochmaligen Destillation erhielt man so 18 Grm. vollständig zwischen 157—160° übergehende Buttersäure. Durch fortgesetzte fractionirte Destillation im Platinaufsatz (C.-Bl. 1872. 18) wurden schliesslich 14 Grm. Säure als rein, und zwar als zwischen 159,9—160,1° siedend erhalten. Der corrigirte und reducirte Siedepunkt dieser künstlich bereiteten Buttersäure lag bei 162,63°. Die Säure war eine farblose, stark sauer, hintennach der Gährungsbuttersäure ganz gleich riechende Flüssigkeit, löslich nach allen Verhältnissen in Wasser. Die wässrige stark conc. Lösung optisch inactiv. Die conc. Säure, deren sp. Gew. zu 0,9601 bei + 14° gefunden wurde, erstarrte leicht in einem Kältegemisch von Kochsalz und Schnee. Diese Eigenschaften stimmen vollkommen mit den Eigenschaften der Gährungsbuttersäure überein, deren c. und r. Sdpkt. früher zu 162,32° und deren sp. Gew. zu 0,9580 bei + 14° gefunden wurde. *Silbersalz*, tafelartig vereinigte seideglänzende Nadeln, wasserfrei. *Kalksalz*, platte Nadeln. *Barytsalz*, wie das Kalksalz krystallisirend. *Aethyläther*, nach Pelouze bereitet, ging gänzlich zwischen 118 und 119 über. Hieraus ergiebt sich in exacter Weise die Identität der aus normalem Jodpropyl künstlich bereiteten Buttersäure mit der Gährungsbuttersäure.

Synthese des normalen Butylalkohols; von Ed. Linnemann. a. *Reduction des Buttersäureanhydrids.* Sorgfältig gereinigte Buttersäure wurde zunächst in Chlorbutyryl verwandelt, welches man am reichlichsten durch Einwirkung von PCl_3 auf Buttersäurehydrat gewinnt, wobei man auf 1 Aequ. Chlorür 2 Aequ. Buttersäure verwendet. Man nimmt zweckmässig nicht mehr als 150 Grm. Buttersäure auf einmal und erhitzt 6 Stunden im kochenden Wasserbade, wobei man nach Verlauf von je zwei Stunden den abgekühlten flüssigen Retorteninhalt von dem zähen, während der Reaction sich bildenden Syrup in eine frische Retorte abgiesst. Man destillirt zuletzt das Chlorür bei 100—130° aus dem Oelbade ab. Der zwischen 95 und 108° siedende Antheil desselben kann als wesentlich aus Chlorbutyryl bestehend angesehen und ohne weitere Reinigung zur Darstellung von Anhydrid verwendet werden, da die gänzliche Reinigung des Chlorürs durch fractionirte Destillation mit ausserordentlichen Verlusten verbunden ist. Das reine Chlorbutyryl siedet bei 100—101,5°. Die reichste Ausbeute an Buttersäureanhydrid erzielt man durch Einwirkung von Chlorbutyryl auf Buttersäurehydrat. Man erhitzt hierbei zunächst 1 St. im Wasserbade, dann 9 St. unter gestei-

* Fortsetzung von C.-Bl. 1872. 95.

gerter Wärme im Oelbade, wobei man das Ganze stets im gelinden Sieden erhält. 86—90 p. c. des Destillates stellen fast reines, zwischen 185 und 194° siedendes Buttersäureanhydrid dar. Die Methode, das Anhydrid aus Chlorbutyryl und buttersaurem Kalk darzustellen, empfiehlt sich weniger, abgesehen davon, dass das Kalksalz hier erst bei 150° durch einen trockenen Luftstrom entwässert werden muss. Versuche, das Anhydrid durch directe Einwirkung von PCl_3 oder PCl_5 auf Buttersäure darzustellen, misslangen gänzlich. Man erhielt neben sehr kleinen Mengen von Buttersäurechlorid und Buttersäureanhydrid nur Buttersäure. Das reine Anhydrid siedet bei 191—193°.

Durch Reduction des Buttersäureanhydrids mittels Natriumamalgam wurde der *Propylalkohol* dargestellt. Für sich reducirt liefert das Buttersäureanhydrid verhältnissmässig wenig Butylalkohol. Wesentlich besser fällt das Resultat aus, wenn man es vor der Reduction mit Buttersäure vermischte: letztere dient nur zum Verdünnen des Anhydrids und kann nahezu in gleicher Menge wiedergewonnen werden.

Der Alkohol wurde durch Fractioniren schliesslich in nicht vollkommen reinem Zustande mit dem Siedepunkte 114—116° als eine farblose, noch ziemlich leicht bewegliche, alkoholartig, hintenach fuselig riechende Flüssigkeit gewonnen, welche mit leuchtender Flamme brannte. Spec. Gew. 0,8112 bei 15°. Bei — 17° wurde der Alkohol nur dickflüssig. Die gesättigte Lösung war inactiv. 1 CC. Alkohol löste 0,3 CC Wasser bei 15° auf, und war bei gleicher Temperatur erst in 11 CC. Wasser löslich; dabei blieb indess eine schwache Trübung bemerkbar. Beim blossen Erwärmen der gesättigten wässrigen Lösung scheidet sich der Alkohol nicht ab, doch geht er leicht beim Destilliren mit den Wasserdämpfen und zwar vorzugsweise zuerst über. Chlorcalcium und Potasche scheiden den Alkohol schon in der Kälte reichlich aus seiner conc. wässrigen Lösung ab, in der Wärme fast vollständig. Dargestellt wurden: *Jodbutyl*, Sdpkt. 129°, spec. Gew. 1,61 bei 16°, und *Buttersäure*, durch Oxydation mittels chromsauren Kalis und Schwefelsäure. Das aus der Buttersäure dargestellte Kalksalz hatte vollkommen die Eigenschaften des Kalksalzes der normalen Gährungsbuttersäure. Der durch Reduction des Buttersäureanhydrids erhaltene Alkohol war somit *normaler Butylalkohol.*

b. *Reduction eines Gemenges von Chlorbutyryl und Buttersäure.* Diese Darstellungsart des Butylalkohols ist eine sehr ökonomische Modification der von Linnemann entdeckten Reduction der Fettsäureanhydride zu Alkoholen. Es wird hierbei das Fettsäureanhydrid gewissermaassen im Entstehungsmomente dem Reductionsmittel dargeboten. (Saytzeff hat diese sehr zweckmässige und ausgiebige Modification, die Fettsäureanhydride zu Alkoholen zu reduciren, als neues Verfahren C.-Bl. 1871. 227 beschrieben, scheint aber die vom Vf. bereits im Febr. 1868 mitgetheilte Reduction der Fettsäureanhydride nicht gekannt zu haben.) Der erhaltene Alkohol war ebenso wenig vollkommen rein, wie der aus Anhydrid dargestellte. Vf. wird später zeigen, wie es ihm in ähnlicher Weise wie beim künstlich bereiteten Propylalkohol gelang, die ganz reinen normalen Butylverbindungen zu erhalten.

c. *Reduction der normalen Buttersäure zu Butylaldehyd und Butylalkohol.* Bei Bereitung von Butylaldehyd durch trockene Destillation eines Gemenges von ameisens. und butters. Kalk empfiehlt es sich, auf 1 Aeq. buttersaures Salz 2 Aeq. ameisens. zu verwenden. Bei der Umwandlung dieses Aldehyds in Alkohol wurde wie bei dem Propylaldehyd verfahren. Der mit Kali verseifte und mit Potasche entwässerte Alkohol fängt bei 80° zu sieden an, der Siedepunkt erhebt sich indess beträchtlich. Nur die zwischen 80 und 120° siedenden Antheile wurden als roher Butylalkohol, besonders aufgefangen. Dieser Theil machte etwa 88° des öligen Rohproductes aus. Er ist ein Gemenge von Methylalkohol, normalem Butylalkohol, Isobutylalkohol und Trimethylcarbinol. Dieses Alkoholgemisch wurde durch Sättigen mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure zunächst in die Jodüre umgewandelt und diese nach entsprechender Reinigung durch fractionirte Destillation getrennt: *Jodmethyl* (Fraction 41—46°), *Jodür des Trimethylcarbinols* (Fraction 97—99°, stark gefärbte Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,52 bei 18°, im Wesentlichen von der Zusammensetzung des Jodbutyls; *Isobutyljodür* (Fraction 115—123°), wurde mit weingeistigem Kali in Butylen übergeführt und letzteres in Brom aufgefangen. Die Hauptmenge des so erhaltenen Bromürs ging zwischen 148—150° über und hatte somit den Siede-

punkt des *Isobutylenbromids*; endlich ein *normales Jodbutyl* (Fraction 127,9—129,1°), Anfangs farblose, rasch gelb werdende Flüssigkeit; spec. Gew. 1,5909 bei 16°; c. u. r. Sdpkt. 129,95°.

Ein Vergleich in Bezug auf die Ausbeute an normalem Butylalkohol aus einer gegebenen Menge Buttersäure nach jeder der hier beschriebenen Methoden ergiebt, dass die beste und zweckmässigste Methode die von SAYTZEFF beschriebene Modification der Reduction der Anhydride ist.

Die reinen normalen Butylderivate; von Ed. LINNEMANN. Zur Reindarstellung derselben wurde der rohe, in verschiedener Weise aus Buttersäure enthaltene Butylalkohol zunächst durch Sättigen mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure in Jodür umgewandelt. Dieses diente zur Darstellung von benzoësaurem Butyläther, der seinerseits, nachdem er durch fractionirte Destillation vollkommen gereinigt war, durch Verseifen den reinen Butylalkohol lieferte. Dieser endlich diente wieder zur Darstellung anderer Butylderivate.

Butylalkohol, farblose, dickliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, mit stark leuchtender Flamme brennend, auf Papier einen Fettfleck erzeugend; stark alkoholisch, hintennach deutlich fuselig riechend, zum Husten reizend; 1 CC. Alkohol löst bei + 22° 0,15 CC. Wasser klar auf; zur Lösung des Alkohols sind dagegen bei + 22° 12 CC. Wasser erforderlich. Der Alkohol wird bei — 22° noch nicht fest und ist optisch inactiv; spec. Gew. 0,8135 bei 23° c. und r. Sdpkt. 116,88°.

Butylbenzoat, farblose, dickliche, fast geruchlose Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, von welchem sie sich bei fast gleichem spec. Gew. 1,0000 bei + 20°, einmal innig damit vermischt, nur sehr schwer trennt; wird bei — 22° weder fest noch merklich dicker; c. und r. Sdpkt. 247,32°.

Butylacetat, farblose, leicht bewegliche, dem essigsauren Aethyläther ähnlich riechende, ziemlich flüchtige Flüssigkeit, welche in Wasser sehr schwer löslich ist und auf demselben schwimmt. 1 Grm. Aether erfordert bei + 20° ca. 90 Grm. Wasser zur Lösung; spec. Gew. 0,8768 bei + 23°; c. u. r. Sdpkt. 124,36°.

Butylpropionat, farblose, sehr angenehm riechende Flüssigkeit von spec. Gew. 0,8828 bei + 15° und dem Sdpkt. 145,99°.

Normaler buttersaurer Butyläther, etwas dickliche, leicht mit schwach russender, aber stark leuchtender Flamme brennende Flüssigkeit, welche schwach, aber nachhaltig dem buttersauren Aethyläther fast gleich riecht, auf Papier einen nur langsam schwindenden Fettfleck erzeugt, in Wasser ganz unlöslich erscheint; sp. Gew. 0,8760 bei + 12°; c. und r. Sdpkt. 164,77°.

Jodbutyl, Anfangs farblose, bald gelb werdende dickliche Flüssigkeit, nicht ohne Zersetzung siedend, sich dagegen am Lichte nur wenig färbend, in Wasser unlöslich und darin untersinkend; spec. Gew. 1,5804 bei + 18°; c. und r. Siedep. 129,82°.

Chlorbutyl, farblose, stark lichtbrechende, sehr flüchtige Flüssigkeit, in Wasser unlöslich, leicht mit grün gesäumter Flamme brennend; spec. Gew. 0,8972 bei + 14°; c. und r. Siedep. 77,96°.

Brombutyl, farblose, leicht bewegliche, rasch verdunstende, anderen Bromüren ganz gleich riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,2990 bei + 20°; c. und r. Siedep. 99,88°.

Einfach gebromtes normales Brombutyl wurde durch Erhitzen von 8 Grm. normalem Brombutyl und 9 Grm. Brom erhalten. Bei 5 stündigem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 150° ist die Reaction beendigt. Das von Bromwasserstoff und Brom befreite und mit P_2O_5 entwässerte Product siedet zuerst zwischen 116—200°, und selbst hier blieb noch ein kleiner Rückstand. Bis 165° ging nur wenig über, von 165—180° destillirte die Hauptmenge, aber immerhin noch beträchtlich war die Fraction 182—200°. Durch fractionirte Destillation zerlegte sich das Ganze ziemlich rasch zu Gunsten einer Fraction 165—170°, aus welcher bald die Hauptmenge als zwischen 166—167° siedend erhalten werden konnte. Diese Fraction besass die Zusammensetzung des einfach gebromten Brombutyls. Es ist eine farblose, schwere, in Wasser unlösliche und darin untersinkende Flüssigkeit, welche nicht

reizend, sondern dem Propylenbromid vollkommen gleich riecht. Zwei Brombestimmungen stimmten mit der Formel $C_4H_8Br_2$. Man erkennt, dass dem Siedep. nach diese Bromverbindung identisch zu sein scheint mit dem bei 166° siedenden Bromüre des Wurtz'schen *Aethylvinyls* (C.-Bl. 1869. 483.) Aus Analogie dürfte man ferner annehmen, dass ähnlich, wie bei den entsprechenden Propylverbindungen auch hier das einfach gebromte Brombutyl identisch sei mit der Bromverbindung des Butylens aus normalem Butylalkohol. Dies wird vom Vf. weiter ausgeführt, worüber auf das Original zu verweisen ist. (Ann. Chem. Pharm. 161. 175. 178. 190.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Vertheilung der Diastase im Malz. Von Anton Urban. Man ist gewohnt, bei Maischversuchen das Malzschrot gleichsam als eine homogene Masse zu betrachten. Das Malzkorn, von welchem das Schrot herstammt, ist indess ein Organismus von ziemlich complicirtem anatomischen Baue, und voraussichtlich werden die einzelnen anatomischen Elemente desselben zu dem schliesslichen Resultate beim Maischen in sehr verschiedener Weise beisteuern. Bis jetzt ist hierüber nur sehr wenig bekannt. Man weiss, dass die Würzelchen (Wurzelkeime) des Malzes Diastase enthalten, d. h. die Fähigkeit besitzen, Stärke in Dextrin und Zucker überzuführen, dass hingegen dem Blattkeime diese Fähigkeit abgeht. Mit Blattkeim, Würzelchen und Korn im engeren Sinne ist indess die Anatomie des Malzkornes noch lange nicht abgethan. Ohne auf Finessen einzugehen, unterscheidet man an dem Malzkorne leicht noch ausserdem als Formelemente: die Hülsen (Spelzen, Fruchtschale, Samenschale), am eigentlichen Korne die charakteristische, durchschnittlich dreifache Lage eigenthümlicher viereckiger Zellen, die vorwiegend Protein und Fett führen, und innerhalb derselben den eigentlichen Mehlkörper, die wesentliche Vorrathskammer für das Stärkemehl im Korn, welche von den Botanikern Sameneiweiss genannt wird.

Welche Rolle die einzelnen anatomischen Elemente des Malzkornes bei dem sich in der Maische vollziehenden Acte übernehmen, davon hat man bisher so gut wie völlig abstrahirt, obgleich für bestimmte Aufgaben der Praxis der Erfolg wesentlich von einem Einzelgliede der oben aufgezählten Reihe abhängig ist, und eine Einsicht in die specielle Function dieses Einzelgliedes uns am ersten befähigt, ein besonders angestrebtes Ziel zu erreichen.

In der äusseren Schicht des Kornes finden wir wesentlich die Nahrung für die Hefe. Versucht man bei der Erzeugung von Kunsthefe zur Erzielung einer ansehnlicheren Waare absichtlich die Kleie fern zu halten, so wird die Hefenzucht matt und artet endlich völlig aus; für manche kranke Hefe ist Kleie ein probates Hausmittel etc.

Wo aber ist der eigentliche Sitz der Diastase, dieses Matadors im Maischprocesse? Da dieselbe wahrscheinlich stickstoffhaltig ist, so sollte man sie dort am dichtesten vertreten glauben, wo man am meisten Stickstoff im Malzkorn aufgehäuft findet. Dies ist der Fall bei der vorerwähnten dreifachen Zellenlage unmittelbar unter der Fruchtschale; nach dem Inneren des Kornes zu folgen dann Zellen mit immer weniger Porteïnsubstanz und wesentlich mit Stärkemehl gefüllt. Fraas fand in der äusseren Schale des enthülsten Kornes 2,35 p. c. des Kornes an Stickstoff oder 15,02 p. c. an Proteïnsubstanzen, wonach man schliessen könnte, dass das Innere des Kornes nahezu stickstofffrei sei, indem jener Gehalt an Proteïnsubstanzen in der Schale mit dem Gesammtgehalte des Kornes an solchen fast genau übereinkommt. Mouriès wies nach, dass auf der inneren Oberhaut des Getreidekornes die mit warmem Wasser ausziehbaren Proteïnkörper sich finden, welche gleich der Diastase das Stärkemehl in Gummi und Zucker umzuwandeln im Stande sind. Hierdurch erklärt man bekanntlich den grossen Vortheil des Kleienzusatzes zum Brote, indem die Verdauung durch jene Körper einen wesentlichen Vorschub erhält. Gleichwohl ist es noch immer nicht genau bekannt, wie es sich mit der relativen Vertretung der stickstoffhaltigen Substanzen im Inneren des Kornes verhält; noch weniger liegen Aufschlüsse darüber vor, wie es sich mit der damit in Zusammenhang gebrachten diastatischen Wirkung verhält.

Der Verf. hat nun auf seinem Standpunkte als Zymotechniker es unternommen, eine bekannte Gewichtsmenge Malzschrot durch Absieben in immer feiner maschigen Sieben in mehrere, und zwar in sechs Nummern zu sondern, und mit jedem der auf diese Weise in den einzelnen Sieben erhaltenen Rückstände einen Maischversuch durchzuführen, um zu erfahren, welchen Beitrag das jedesmalige Material zur Verzuckerung und Extractbildung überhaupt liefert, und sodann, in welchem Verhältnisse diese Einzelwirkungen zusammen addirt zum Ergebniss des normalen Maischversuches mit demselben Malze stehen. Die erlangten Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Sieb, Anzahl der Maschen auf den Centimeter		Ausbeute an Extract		Ausbeute an Zucker		Auf 1 Gew.-Theil Zucker kommen Gesammt-Extract
	Rückstand im Siebe Gramm	in Gramm	in Procenten d. Rückstandes im Siebe	in Gramm	in Procenten d. Rückstandes im Siebe	
6,2	31,5	7,620	24,19	3,626	11,51	2,10
8,0	12,4	5,870	47,34	2,172	17,52	2,70
11,9	19,6	12,019	61,32	4,851	24,75	2,45
15,4	8,3	5,415	65,24	2,532	30,81	2,12
34,0	11,0	7,494	68,13	2,893	35,39	1,92
Durch das Sieb	18,0	14,076	78,20	6,755	37,53	2,08
Summa	100,8 *	52,494		23,829		2,20
Normal gemaischt	100	60,68		28,66		2,12

Es stand zu erwarten, dass die Extractausbeute aus den von dem gröbsten Siebe noch zurückgehaltenen Hülsen verhältnissmässig gering sein werde; dies bestätigt die Tabelle, nach welcher die Extractausbeute aus diesem Material nur 24,19 p. c. desselben betrug. Dagegen ist auch in dem gegenwärtigen Versuche das Verhältniss zwischen Zucker und Gesammtextract bemerkenswerther Weise dasselbe, wie beim normalen Maischen desselben Malzes ohne Sonderung durch das Sieb. Für die feineren Schrotnummern, wie sie bei der successiven Passage durch die engeren Siebe erhalten wurden, nahm auch die procentische Extractausbeute gleichmässig zu, so dass sie schon bei dem Rückstande, der auf dem dritten Siebe verblieb, die Ausbeute bei normalem Maischen (60,68 p. c.) um etwas überstieg. Die noch feineren Schrotnummern übertrafen die normale Ausbeute sehr beträchtlich, und zwar der Art, dass aus dem feinen Mehle, welches noch durch das engst gestellte Sieb (34 Maschen auf den laufenden Centimeter) hindurch ging, eine Extractausbeute von 78,2 p. c. des eingemaischten Materials gewonnen wurde.

Die Rubrik 7 führt uns noch das interessante Factum vor Augen, dass aus den Schrotnummern, die auf dem zweit und dritt grössten Siebe verblieben und als Gemengtheil wesentlich die Schicht des Kornes mit den viereckigen, proteïn- und fettführenden Zellen enthielt, eine im Verhältniss zur Ausbeute an Zucker wesentlich grössere Extractmenge — auf 1 Gewichtstheil Zucker resp. 2,7 und 2,45 Gewichtstheile Extract — gewonnen wurde.

Addirt man die aus den einzelnen Schrotnummern erhaltenen Extract- und Zuckermengen, ausgedrückt in Procenten des ganzen, nicht abgesiebten Malzschrotes (Rubrik 3 und 5 der Tabelle), so gelangt man zu einer kleineren Ausbeute an Extract und Zucker, als im normalen Maischversuche, nämlich statt 60,68 nur 52,494 Gesammtextract, mit nur 23,829 statt der normalen 28,66 p. c. Zucker. Extract und Zucker sind also nahezu in demselben Verhältniss hinter dem Ergebnisse des normalen Maischversuches zurückgeblieben, in welchem sie sich eben in der normalen Würze fanden.

Diese Verminderung an Extract und Zucker in Folge der beschriebenen partiellen Vermaischung des Malzschrotes als einzelne Nummern, wie sie das Absieben lieferte, beweist noch, dass die im Korne verschieden vertheilte Diastase sich in einer Schicht in einem gewissen Ueberschusse vorfindet, der beim Maischen des nicht durch ein Sieb geschiedenen Schrotes den diastaseärmeren Partien bei der Extractbildung und Saccharification zu gute kommt, während er beim Vermaischen der einzelnen gesonderten Schrotnummern unausgenutzt bleibt. Es gehen in solcher Weise für unser Beispiel $\frac{100 \cdot (60{,}68 - 52{,}494)}{60{,}68} = 13{,}5$ p. c. der verzuckernden Gesammtarbeit des normalen Malzschrotes in der Summe sämmtlicher Partialwürzen verloren.

(Der bayerische Bierbrauer, 1871 No. 11; Polyt. C.-Bl. 26. 390.)

---

* Der geringe Ueberschuss von 0,8 dieser Summe auf 100 Gewichtstheile versiebten Schrotes erklärt sich aus der Anziehung von Feuchtigkeit aus der Luft während der Operation des Siebens.

Technische Notizen.

Das Chloralum und die Chloralum-Präparate als Desinfectionsmittel. Von Prof. Dr. H. Fleck. Die zu Anfang des vorigen Jahres von der königl. sächsischen Regierung in Dresden errichtete chemische Centralstelle für öffentliche Gesundheitspflege gelangte in den Besitz der von der „Chloralum-Company" in London in den Handel gebrachten Desinfectionsmittel zum Zweck einer eingehenden Untersuchung über die Zusammensetzung und den reellen Werth dieser Producte. Der Vorstand dieser Centralstelle, Prof. Dr. H. Fleck, hat nun unter dem 15. Januar 1872 Folgendes darüber veröffentlicht:

„Als Desinfectionsmittel empfiehlt die Chloralum-Company:

1. Das Chloralum als von der Chemie und Physik dictirtes und in Grossbritannien überraschend schnell sich einführendes, sicherstes, geruchloses und ungiftiges Desinfectionsmittel, zur Desinfection von Latrinen und Schlinggruben, Ställen, Schlachthäusern, Gassenrinnen und Strassenkoth, zum äusserlichen und innerlichen Gebrauch bei Halsleiden, Diphteritis, Scharlachfieber, Blattern etc. Zur chemischen Untersuchung wurde der flüssige Inhalt eines sauber etiquettirten Gefässes im Gewicht von 687 Grm., im Volumen eines halben Liters und im Preise von 15 Sgr. verwendet. Diese Flüssigkeit hatte die Zusammensetzung I. (s. u.)

2. Chloralum-Powder als Absorptionsmittel von organischen Verunreinigungen, als Antisepticum und Adstringens in der Vermischung mit Weizenmehl genossen, sowie als Desinfectionsmittel der Eisenbahnwagen, Schiffe, Aborte, Ställe, Rinnsteine etc. empfohlen. Zur Untersuchung war gegeben eine ebenfalls sehr schöne, etiquettirte Blechbüchse, enthaltend ein weisses Pulver im Gewicht von 370 Grm. und im Preise von 5 Sgr. Dasselbe hatte die Zusammensetzung II.

I.		II.	
82,32 p. c.	Wasser,	0,72 p. c.	Chlorarsen,
0,15 „	Chlorblei,	0,55 „	Chlorblei,
0,10 „	Chlorkupfer,	0,37 „	Chlorkupfer,
13,90 „	Chloraluminium,	52,43 „	Chloraluminium,
0,42 „	Chloreisen,	1,55 „	Chloreisen,
3,11 „	Chlorcalcium mit Gyps.	11,51 „	Chlorcalcium,
100,00		0,72 „	Gyps,
		32,15 „	Thon und Kieselerde.
		100,00	

3. „Chloralum-Wool and Wadding", empfohlen als Luftfilter, als blutstillendes Mittel und Antisepticum bei frischen oder eiternden Wunden und Krebsgeschwüren, als Desinfectionsmittel für Särge und Leichen. Zur Untersuchung war gegeben ein sauber etiquettirter Beutel aus wasserdichtem Gewebe, enthaltend 35 Grm einer mit 1,73 Grm. festem Chloralum oder mit 9,80 Grm. flüssigem Chloralum getränkten und getrockneten Watte im Preise von 20 Sgr. Diese analytischen Resultate lassen nun über den Ursprung und die Darstellungsweise der Chloralum-Präparate und deren wahren Werth keinen Zweifel. Die Fabrication derselben ist folgende: Ein kalkhaltiger, schwach eisenhaltiger Thon wird mit roher, rauchender Salzsäure übergossen und soweit möglich gelöst. Die concentrirte, über dem ungelöst gebliebenen Thon geklärte Flüssigkeit wird abgezogen und in Flaschen als „Chloralum" verkauft. (Der Name ist auf den Gehalt an Chloraluminium zurückzuführen.) Der abgeschiedene Schlamm wird sammt der anhängenden Flüssigkeit in Bleipfannen eingedampft, eingetrocknet und liefert das „Chloralum-Powder". In das Chloralum selbst wird Baumwolle oder Watte eingetaucht, damit getränkt, ausgedrückt, getrocknet und liefert „Chloralum-Wool and Wadding". Der Arsenik-, Blei- und Kupfergehalt der Präparate ist auf Unreinheit der angewendeten Lösungsmittel, der Salzsäure, sowie auf die Apparate, in welchen die Auflösung des Thones erfolgte, zurückzuführen. Der reelle Werth des Inhaltes der Flasche mit Chloralum, welche zu 15 Sgr. verkauft wird, ist nicht über zwei Sgr. zu veranschlagen. Der Werth des Chloralum-Powder, welches in Blechbüchsen für 5 Sgr. verkauft wird, ist nicht höher als 1 Sgr. zu taxiren. Die Chloralum-Watte, welche zu 20 Sgr. verkauft wird, hat den Werth von höchstens $^1/_2$ Sgr. Eine Auflösung von 10 Grm. schwefelsaurer Thonerde in 1 Pfd. Brunnenwasser ersetzt in allen Fällen die obigen Präparate, bei denen alle Bestandtheile ausser dem Chloraluminium als Verunreinigungen, resp. Vergiftungen zu betrachten sind, und übersteigt den Werth von 1 Sgr. nicht. Um die Bedeutung des Chloralum als Desinfectionsmittel zu prüfen, behandelte man gleiche Volumen Cloakenflüssigkeit mit Chlorkalk, Alaun, Eisenvitriol, Chloralum, Aetzkalk, Chlormagnesium und prüfte die geklärte Lösung mittels alkalischer Silberlösung auf ihren Gehalt an Fäulnissstoffen. Der Wirkungswerth dieser Desinfections- und Klärungsmittel liess sich dann durch folgende Zahlen ausdrücken:

Chlorkalk	desinficirt	100,0	p. c.	Fäulnissstoffe
Aetzkalk	„	84,6	„	„
Alaun	„	80,4	„	„
Eisenvitriol	„	76,7	„	„
Chloralum	„	74,0	„	„
Chlormagnesium	„	57,1	„	„

Die desinficirenden und klärenden Wirkungen des Chloralum stehen sonach denen des Alaunes oder der schwefelsauren Thonerde und des Eisenvitrioles, welche sich noch durch viel bedeutendere Billigkeit auszeichnen, nach.

Resumiren wir diese Angaben über den Werth und die Zusammensetzung der Chloralum-Präparate, so ergiebt sich Folgendes: 1. Die Chloralum-Präparate haben mit dem ähnlich klingenden Chloralhydrate nichts gemein* und sind der Hauptsache nach Chloraluminium-Gemische. 2. Die Chloralum-Präparate enthalten Chlorverbindungen von Blei, Kupfer und Arsenik, welche deren Anwendung zu einer nicht gefahrlosen gestalten und zumal die Verwendung als inneres Arzneimittel oder als Adstringens für offne oder eiternde Wunden gefährlich erscheinen lassen. 3. Der Preis der Chloralum-Präparate ist weder mit ihrer Zusammensetzung noch mit ihrer Wirkung übereinstimmend. Wo sich, wie bei der Chloralum-Flüssigkeit, ein Reingewinn von wenigstens 700 p. c., oder, wie bei der Watte, ein solcher von 400 p. c. mit Leichtigkeit herausrechnen lässt, da ist die Grenze einer soliden Geschäftsführung als überschritten zu betrachten. 4. Auf Grund dieser Untersuchungsresultate gehört das Chloralum und die aus demselben dargestellten Präparate in das Bereich der unpreiswürdigen Geheimmittel, und es ist vor deren Ankauf im Interesse der allgemeinen Gesundheitspflege und im materiellen Interesse des Publicums auf das entschiedenste zu warnen." (Industrie-Blätter 1872. Nr. 4.)

Kosten von Puddeleisen, von Tappe. Ein gewöhnlicher Puddelofen, wie in Westphalen für ordinäres Eisen, für ca. 7—800 Pfd. Einsatz gebräuchlich, mit einer Production pro Schicht von ca. 3900 Pfd. Puddeleisen, erfordert pro 1000 Pfd. Puddeleisen:

Roheisen bei 14 p. c. Abrand 1163 Pfd. à 14 Thlr. pro 1000 Pfd.	Thlr. 16,28
Kohlen 1400 Pfd. à 0,2 Thlr.	2,80
Löhne für I. und II. Puddler	1,40
Sonstige Kosten	1,00
Summa	Thlr. 21,48.

Für England schätzte J. A. Jones in London Iron and Steel Inst. die Selbstkosten pro Ton à 20 Ctr. engl. = 20,3 Zollctr. folgendermaassen:

Roheisen	$21\frac{1}{2}$ Ctr.	à 25 Gr.	17,9 Thlr.
Kohlen	28 „	à $2\frac{3}{4}$ Gr.	2,6 „
Löhne			5,3 „
Sonstige Kosten			4,6 „
			30,4 Thlr.

Dies giebt für 1000 Zollpfd. 15 Thlr., also ca. 70 p. c. der für Westphalen berechneten Selbstkosten. Jones bemerkt übrigens, dass die Kosten in Staffordshire und Schottland wegen hoher Materialkosten sich etwas höher, in Wales dagegen wegen der billigeren Löhne sich etwas niedriger stellen dürften als vorstehender Durchschnitt. (Deutsche Ind.-Ztg. 1872. 166.)

Darstellung des russischen Eisenbleches Das zu dieser Blechfabrication verwendete Eisen wird aus Roheisen gefrischt, welches bei Holzkohlen und kalter Luft aus nachfolgenden Erzen geschmolzen ist: Magneteisenstein, Sphärosiderit, rother und brauner Hematit. Die Verwandlung des Roheisens in Schmiedeeisen wird entweder mit Holzkohlen in Frischfeuern oder auch in Puddlingsöfen bewerkstelligt. Die Puddelluppen walzt man 5 Zoll breit und $\frac{1}{4}$ Zoll dick. Das Eisen muss mehr körnig als fadig und hinreichend Kohle enthalten. Die Maschinen zur Bearbeitung bestehen aus einem oder zwei Paar Walzen und zwei Arten von Hämmern. Die obigen Platten werden in Oefen von besonderer Construction wieder erhitzt. Die Walzen sollen 50 Umdrehungen in der Minute machen. Die Hämmer sind von Schmiedeeisen mit stählerner Bahn. Jeder Ambos besteht aus einem Block von weissem Gusseisen. Es ist erforderlich, dass bei der Anfertigung der Hämmer und Ambose auf deren Härte Bedacht genommen wird, weil sonst das Blech nicht hinreichende Politur und Glanz erhalten würde. Die vorhin erwähnten Platten werden bis zur Rothglühhitze gebracht und dann quer, zu Tafeln von etwa 29 Zoll Quadrat, gewalzt, wozu sie 12 bis 14 mal durch die Walzen gehen müssen. Hiernach werden diese Tafeln in Packete zusammengelegt, und zwar

* Die Ankündigung und Empfehlung des Chloralum fällt nämlich mit der ebenfalls von England aus besonders angepriesenen Verwendung des Chloralhydrates als Betäubungsmittel bei chirurgischen Operationen zusammen und scheint zu der Annahme einer innigen Beziehung beider Präparate zu einander zu berechtigen.

drei aufeinander, die Packete bis zum Rothglühen erhitzt und jedes etwa 10 mal durch die Walzen gelassen. Kurz vor dem Walzen wird die Oberfläche eines jeden Packetes mit einem feuchten Besen, — gewöhnlich von den grünen Zweigen der Silbertanne gemacht, — gereinigt und Holzkohlenpulver zwischen die Tafeln gestreut. Die unter den Walzen gebildeten Blechtafeln werden 56 Zoll lang und 28 Zoll breit geschnitten, und jede Tafel wird überall mit einer Mischung von Birken-Holzkohlenstaub und Wasser abgebürstet und dann getrocknet. So mit einem dünnen Ueberzug von Kohlenpulver bedeckt, werden 70—100 Tafeln zu einem Packete zusammengelegt, welches mit Ausschuss-Blechtafeln, zwei oben und zwei unten, umgeben wird. Jedes Packet ist für sich wiederum zu erhitzen und wird dabei mit Holzscheiten, etwa 7 Fuss lang, umgeben, damit so viel als möglich der freie Zutritt des Sauerstoffes in den Erwärmungsraum vermieden werde. Die Gase und Dämpfe, die von dem zum Heizen eingelegten Holze aufsteigen, enthalten reducirende Agentien, welche die Tafeln gegen Oxydation schützen.

Das Packet wird langsam in einem Zeitraume von 5—6 Stunden zu der erforderlichen Temperatur gebracht, dann mit grossen Zangen gefasst, unter den Hammer gebracht und beim Schmieden so bewegt, dass die Hammerschläge in einer ganz bestimmt vorgeschriebenen Ordnung fallen. Nach dieser Behandlung bekommt die Oberfläche des Packetes ein wellenförmiges Ansehen, da die Bahn des Hammers und des Amboses beim Niederfallen des ersteren sehr nahe zusammentreten. Wenn das Packet sechsmal in der beschriebenen Art unter dem Hammer bearbeitet worden, wird es aus der Werkstatt entfernt, und die nun vollständig vollendeten Blechtafeln werden abwechselnd zwischen die von einem anderen Packete gelegt.

Die wirklichen Kosten der Fabrication dieser russischen Eisenblech-Tafeln betragen etwa 64 Dollar per Ton, zu welchen die allgemeinen oder Generalkosten hinzugefügt werden müssen, womit der Betrag, excl. Gewinn, auf 83 Dollar per Ton steigt. Der Durchschnittspreis des Eisenbleches auf dem Markte von Nijni-Nowgorod hält sich zwischen 110—125 Doll. per Ton. (Scientific Press. **23.** Nr. 26; B.- u. Hüttenm.-Z. **31.** 173.)

Englische Patente. W. H. Balmain, *Reinigung von Natronsalzen.* Die Erfindung gründet sich auf die Beobachtung, dass zweifach kohlens. Natron in gesättigten Lösungen von Kochsalz od. von schwefelsaurem Natron oder von einer Mischung der beiden, so gut wie unlöslich ist. Das Dicarbonat kann daher von diesen zwei Beimengungen durch Waschen mittels langsamen Durchtröpfelns befreit werden. Das so gewonnene, ungemein reine Product wird sodann zu einfachkohlensaurem Natron und anderen Natronsalzen verarbeitet. W. J. Menzie's (für G. T. Lew's, Philadelphia, Ver. St.) *Mineral-Dünger.* Der Patentinhaber findet, dass es hinreichend sei, die natürlichen Phosphate zu pulverisiren und zu schlämmen, um sie als Dünger zu verwenden, und dass es nicht nothwendig sei, dieselben vorher in Superphosphat überzuführen. J. Wilson (für J. A. F. Lair und C. R. Bilange). *Reindarstellung von Zucker.* Um aus Syrup oder einer geringeren Sorte Zuckers ein krystallisirbares Product zu erhalten, wird das Rohmaterial mit Kalkmilch gemischt, das entstandene Kalksaccharat, nachdem es fest geworden, durch Waschen mit Wasser von den verschiedenen Salzen und organischen Stoffen befreit und das so gereinigte Saccharat in der üblichen Weise zersetzt. H. Aitken und R. Mc. Alley, *Alaunbereitung.* Statt die Rohmaterialien blos zu rösten, setzen die Patentbesitzer dieselben einer verkohlenden Hitze aus. E. W. Newton (für C. D. Elmer), *Leuchtgasbereitung.* Wasserstoffgas wird durch einen flüssigen Kohlenwasserstoff geleitet und nachher zu Leuchtzwecken benutzt.

P. Rumine, *Ozonbereitung.* Sauerstoff od. atmosphärische Luft wird aus einer engen Röhre durch die kleingemachte Flamme einer Bunsenlampe geblasen. R. W. Lake (für H. O. Berrett, *Darstellung von Nitroglycerin.* Das Patent bezieht sich auf ein verbessertes Mischungsgefäss, Cylinder mit einem in demselben sich bewegenden Schaufelrade, worin das Glycerin mit den Säuren in steter Circulation erhalten wird. C. Wigg, *Abscheidung der edlen Metalle von Kupfererzen.* Die Erze werden klein gepocht, in einer Säure gelöst, und die Lösung wird durch Zusatz von Wasser zu solch spec. Gewichte reducirt, dass Gold und Silber durch ihre Schwere zu Boden sinken. A. M. Clark (für J. S. Grawitz) *Metallische Farbstoffe.* Das schwefels. Salz eines Metalles (variirend je nach gewünschter Farbe) mit schwefelsaurer Thonerde vermengt, krystallisiren gelassen und die Krystalle dieser Doppelsulphate calcinirt, liefert als Endpunkt die gewünschte Farbe. Die Doppelsulphate können auch durch Zusetzung von Ammoniakalaun mittels eines Metalloxydes dargestellt werden. S. J. V. Day (für R. W. Bender), *Zuckerraffination.* Der Rohrzucker wird in Wasser, dem etwas phosphorsaures Natron zugesetzt worden, gelöst, die Lösung bis zur krystallisationsfähigen Concentration eingedampft, dann in Centrifugalmaschinen gebracht, um die Krystalle von Syrup zu trennen. Dieser Syrup kann ein zweites u. drittes Mal so behandelt werden, in der That so lange, als noch Krystalle aus ihm gewonnen werden können. (Ber. Chem. Ges. **5.** 121.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 22. **Chemisches Central-Blatt.** 29. Mai 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist $7^1/_3$ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

Friedel und **Silva**, Einwirkung von *molekularem Silber* auf *Jodchloräthylen*. Bei 170—180° wirken beide Körper aufeinander ein, indem Aethylen u. Chloräthylen, $\Theta_2H_4Cl_2$, nicht, wie man erwartete, das Chlorid des normalen Butylens entsteht. (Ber. Chem. Ges. 5. 293.)

Al. Watt, Ueber *Dichlorhydrin*. Nach den Beobachtungen von Hübner und Müller (C.-Bl. 1870. 450; 1871. 499) entstehen bei der Darstellung von Dichlorhydrin nach dem Berthelot'schen Verfahren zwei isomere Dichlorhydrine, welche sich annähernd durch fractionirte Destillation trennen lassen. Vf. hat die Versuche wiederholt und dabei besondere Sorgfalt den fractionirten Destillationen zugewendet. Dabei fand sich, dass nur ein zwischen 173 und 175° destillirendes Product, dagegen keine zweite Modification in irgend erheblicher Menge entstanden war. Es entstehen also nicht immer zwei isomere Dichlorhydrine. — Vf. hat ferner noch einige Oxydationsversuche mit Dichlorhydrin ausgeführt, über welchen Gegenstand bereits von Morkownikow eine vorläufige Mittheilung vorliegt. M. hat Dichlorhydrin aus Epichlorhydrin mit Chromsäuremischung behandelt und vermuthet die Bildung von Dichloraceton. Er giebt in Folge dessen dem Dichlorhydrin die Formel $\Theta H_2Cl—\Theta H.\Theta H—\Theta H_2Cl$, während Hübner und Müller demselben Dichlorhydrin die Formel $\Theta H_2Cl—\Theta HCl—\Theta H_2\Theta H$ beilegen. Die Bildung von Dichloraceton bei der Oxydation würde allerdings zu Gunsten der ersteren Formel sprechen, denn eine Verbindung von der zweiten Formel kann kein Dichloraceton geben, sondern muss sich zu Dichlorpropionsäure oder zu Monochloressigsäure oxydiren. Die letztere Säure wird auch sicher bei weiterer Oxydation des Dichloracetons entstehen, und ihre Bildung kann daher, wenn kein Dichloraceton beobachtet wird, wenig beweisen. Des Vf's. Versuche haben zu keinem sicheren Resultate geführt, obgleich sie in mannigfacher Weise abgeändert wurden. Es trat wohl der äusserst scharfe Geruch nach Dichloraceton auf, aber die Hauptmenge des Dichlorhydrins wurde in eine Säure verwandelt, welche in Eigenschaften etc. mit Monochloressigsäure übereinstimmte. Auch wenn in der Weise oxydirt wurde, dass ein grosser Theil des Dichlorhydrins nicht angegriffen wurde, war jene Säure entstanden. Das wieder gewonnene Dichlorhydrin besass den erwähnten scharfen Geruch, hatte aber den richtigen Siedepunkt und gab mit Natriumdisulphit keine Verbindung. Wurde Salpetersäure zur Oxydation genommen, so bildete sich Oxalsäure und eine geringe Menge Oel, welches dem charakteristischen Geruche nach Chlorpikrin zu sein schien. (Ber. Chem. Ges. 5. 257.)

A. W. Hofmann, Zur Kenntniss der *Aethylenbasen*. Da dem Vf. eine grössere Menge Aethylendiamin zur Verfügung stand, so hat er das Studium dieses merkwürdigen Körpers wieder aufgenommen. Zuerst wurden Versuche angestellt, um zu erfahren, ob das Aethylendiamin fähig sei, ein Senföl zu bilden, doch waren dieselben nicht von dem erwarteten Erfolge begleitet. — *Aethylendiaminsulphocarbonat.* Mischt man Schwefelkohlenstoff mit

einer Lösung von Aethylendiamin, so wird, zumal wenn Alkohol zugegen ist, eine vollkommen klare Flüssigkeit erhalten, welche sich aber schon nach einigen Augenblicken unter Ausscheidung eines weissen, fast amorphen Körpers trübt. Die Bildung dieser Ausscheidung nimmt rasch zu, und nach Verlauf einer Viertelstunde ist die Flüssigkeit zu einer weissen oder schwach gelb gefärbten festen Masse erstarrt Die Substanz ist in Alkohol u. Aether so gut wie unlöslich und kann daher durch Waschen mit diesen Lösungsmitteln alsbald rein erhalten werden. In warmem Wasser löst sie sich, aber nicht ohne theilweise Zersetzung; hat man vermieden, die Flüssigkeit zum Sieden zu erhitzen, so scheidet sich die Verbindung beim Erkalten in säulenförmigen Krystallen aus. Auch im trocknen Zustande zersetzt sich die Substanz bei 100°; für die Analyse muss sie daher im luftleeren Raume oder über Schwefelsäure getrocknet werden. Die Analyse zeigt nun, dass die Substanz in der That durch einfaches Zusammentreten von 1 Mol. Aethylendiamin mit 1 Mol. Schwefelkohlenstoff entstanden ist, insofern ihre Zusammensetzung durch die Formel $C_3H_8N_2S_2 = (C_2H_4)H_4N_2.CS_2$ ausgedrückt wird. Dieser Aethylendiamin-Abkömmling unterscheidet sich von dem Derivate des Aethylamins unverkennbar dadurch, dass er nicht, wie letzteres, als ein Salz der Aethylsulphocarbaminsäure aufgefasst werden kann, denn Säuren scheiden aus demselben keine Aethylensulphocarbaminsäure aus, Alkalien entwickeln kein Aethylendiamin. Versuche, ein Senföl daraus darzustellen, sind demgemäss auch fehlgeschlagen. — *Aethylensulphocarbamid*, *Aethylensulphoharnstoff*. Wird die vorige Verbindung mit Quecksilberchlorid oder mit verdünnten Säuren oder selbst nur mit Wasser gekocht, so tritt Schwefelwasserstoff aus und es schiessen schöne weisse, prismatische Krystalle von äusserst bitterem Geschmacke an, welche in Alkohol leicht, in Aether schwierig löslich sind. Sie schmelzen bei 194° und werden bei höherer Temperatur zersetzt. Diese Substanz ist noch schwefelhaltig, allein der Schwefel kann selbst durch Kochen mit Bleioxyd in alkalischer Lösung nicht nachgewiesen werden und giebt sich erst beim Schmelzen mit Salpeter zu erkennen. Bei der Analyse der bei 100° getrockneten Substanz wurden Zahlen für die Formel:

$$C_3H_6N_2S = \left.\begin{matrix} CS \\ C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$ gefunden, wonach dieselbe sich als ein Aethylensulphoharnstoff darstellt; sie entsteht aus dem Schwefelkohlenstoffkörper durch den Austritt von H_2S: $C_3H_8N_2S_2 - H_2S = C_3H_6N_2S$. Beim Kochen des Aethylendiaminsulphocarbamids mit Quecksilberchlorid erhält man das Quecksilbersalz des Sulphoharnstoffes $2\,C_3H_6N_2S.3\,HgCl_2$, und mit Platinchlorid erhält man die Verbindung $2\,C_3H_6N_2S.PtCl_4$. Es existirt noch ein Platinsalz von der Formel $2(C_3H_6N_2S.HCl).PtCl_4$. Versuche, aus dem Aethylensulphocarbamid ein Senföl zu erhalten, schlugen ebenfalls fehl. — *Schwefelcyanwasserstoffsaures Aethylendiamin*, $(C_2H_4)H_4N_2.(HCNS)_2$, erhält man leicht durch Sättigen von freier Sulphocyanwasserstoffsäure mit Aethylendiamin. Die Verbindung krystallisirt in grossen durchsichtigen Prismen, ausserordentlich löslich in Wasser, etwas weniger, aber immer noch sehr löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Durch Erwärmen erfolgt alsbald eine tiefer gehende Zersetzung. Schon unterhalb des Schmelzpunktes (145°) verwandelt sich das Salz unter Bildung von Schwefelcyanammonium in den oben beschriebenen Aethylensulphoharnstoff, nach:

$$(C_2H_4).H_4N_2.(HCNS)_2 = (CS)(C_2H_4)H_2N_2 + H_3N,HCNS.$$

Senfölbildung konnte nicht wahrgenommen werden. Vf. bezieht sich hierbei auf die Versuche von Strakosch (s. weiter unten), dem es ebenfalls nicht gelungen ist, ein dem Benzidin entsprechendes Senföl zu erhalten.

Aethylendiamide. Durch Einwirkung von *Benzoylchlorid* auf Aethylendiamin erhält man das *Aethylendibenzoyldiamid*, $(C_2H_4)(C_7H_5O)_2H_2\}N_2$, und durch Einwirkung von *Chloral* auf denselben Körper das *Aethylendiformyldiamid*, $(C_2H_4)(CHO)_2H_2\}N_2$. Vf. bemerkt hierbei, dass sich das Chloral auch für die Darstellung anderer Formamide eignet, indem es z. B. mit Aethylamin leicht *Aethylformamid* vom Siedep. 199° liefert. Durch Einwirkung von *Oxalsäure* auf Aethylendiamin bildet sich *Aethylenoxamid*, $(C_2H_4)(C_2O_2)H_2.N_2$. (Ber. Chem. Ges. 5. 240.)

Jungfleisch, Ueber *Glycerinsäure*. Vf. ändert die Darstellung derselben dahin ab, dass er das rohe Oxydationsproduct des Glycerins neutralisirt, darauf mit etwas Essigsäure schwach ansäuert und mit Kalk die Oxalsäure ausfällt. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Bleizucker gefällt, von Neuem filtrirt und nun mit basisch-essigsaurem Blei versetzt, wodurch die Glycerinsäure und die Glykolsäure niedergeschlagen werden. Die beiden Bleisalze trennt man durch Kochen des Niederschlages mit Wasser, welches das glycerinsaure Blei ungelöst enthält. (Ber. Chem. Ges. 5. 293.)

L. Henry, Ueber Darstellung von *Propargyläther*. Vf. hat die von ihm früher (C.-Bl. 1872. 264) gemachte Angabe, dass der Monobromäthylallyläther sich vortheilhaft zur Darstellung des Propargyläthers eignen würde, bestätigt gefunden. Er macht nähere Angaben über das zu befolgende Verfahren. (Ber. Chem. Ges. 5. 274.)

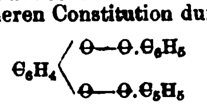
Reihe der aromatischen Körper etc.

Fr. Landolph, Ueber einige *Derivate des Cymols. Monobromcymol*, $C_6H_3Br\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\end{cases}$ wurde durch Eintröpfeln von Brom in das mit etwas Jod versetzte und gut abgekühlte Cymol dargestellt. Durch Destillation mit Wasserdämpfen und wiederholtes Fractioniren gereinigt, bildet es eine wasserhelle, schwach cymolartig riechende Flüssigkeit, siedet bei 228—229° (Thermometerkugel im Dampf); bei 233 – 235°, wenn sich die ganze Quecksilbersäule im Dampfe der Flüssigkeit befindet. Spec. Gew. 1,269 bei 17,5°. Das Brom ist in dieser Verbindung mit ausserordentlicher Festigkeit gebunden; es gelang nicht, das Bromcymol durch Einwirkung von Jodmethyl und Natrium in Dimethylpropylbenzol überzuführen oder durch Natrium und Kohlensäure in eine Monocarbonsäure umzuwandeln. Die Festigkeit, mit welcher die Haloide in derartigen Benzolderivaten gebunden sind, hängt augenscheinlich von der Stellung derselben ab; nehmen die Haloidatome den Paraplatz ein, so werden sie mit Leichtigkeit ausgetauscht, stehen sie an einem der anderen Plätze, so findet nur schwer oder gar nicht ein Austausch Statt. Bessere Resultate wurden bei der Oxydation des Bromcymols erhalten. Von verdünnter Salpetersäure (1 Thl. gewöhnliche Säure, 4 Thle. Wasser) wird das Bromcymol mit Leichtigkeit oxydirt; es entsteht eine Bromtoluylsäure. Aehnlich wirkt eine Mischung von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure; es bildet sich hier, wenn auch in geringerer Menge, dieselbe Bromtoluylsäure, aber keine zweibasische Säure, während ein Theil des Bromcymols zerstört wird. — Die *Bromtoluylsäure*, $C_6H_3Br\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}$, ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich, sie krystallisirt aus letzterem in feinen Nadeln oder Blättchen. Heisser verdünnter Weingeist löst die Säure leicht und scheidet sie beim Erkalten in glänzenden Blättchen ab; auch in Aether, Chloroform etc. ist sie leicht löslich. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sich die Bromtoluylsäure; ihr Schmelzp. liegt bei 203—204°, sie sublimirt in schönen, glänzenden, breiten Nadeln. Durch Behandeln mit Natriumamalgam wird mit Leichtigkeit alles Brom entzogen, man erhält die gewöhnliche, bei 176° schmelzende Toluylsäure. Ein Oxydationsgemisch von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure wirkt zerstörend ein, es tritt Kohlensäure und freies Brom auf, aber der grösste Theil der Säure ist selbst nach tagelangem Kochen unverändert. Eine zweibasische Säure konnte hier so wenig wie bei der Oxydation des Bromcymols nachgewiesen werden. Dargestellt wurden das Calciumsalz mit $3^1/_2$ u. das Bariumsalz mit $4\,H_2O$. — *Bromnitrotoluylsäure*, $C_6H_2(NO_2)Br\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}$. Trägt man Bromtoluylsäure in erwärmte, ganz conc. Salpetersäure ein, so löst sie sich langsam auf und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich die Nitrosäure ab. Zweckmässiger ist es, die Lösung noch einige Zeit zu digeriren und erst dann in Wasser zu giessen. Die Bromnitrotoluylsäure ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser löslich, aus welchem sie in nadelförmigen Krystallen anschiesst. In Alkohol, Aether, Benzol ist sie löslich, aus heissem verdünnten Weingeiste krystallisirt sie in langen feinen, verästelten Nadeln; mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Die Säure zeigt keinen constanten Schmelzpunkt, sie zersetzt sich während des Schmelzens, welches ungefähr bei 170—180° stattfindet, unter Braunfärbung. Ihr Bariumsalz lässt sich aus Wasser nur schwierig in guten Krystallen erhalten; beim Verdampfen einer wässrigen Lösung scheiden sich blättrige Krystalle ab, die, einmal abgeschieden, vom Wasser nur langsam gelöst werden. Besser krystallisirt das Salz aus heissem verdünntem Weingeiste, man erhält es in sternförmig gruppirten Nadeln, welche der Formel $Ba(C_8H_5NO_2BrO_2)_2 + H_2O$ entsprechen. Ob nun die so dargestellte Bromtoluylsäure identisch ist oder nicht mit einer der bis jetzt bekannten Bromtoluyls., lässt sich nicht mit Sicherheit entscheiden. In den Eigenschaften stimmen sowohl die freien Säuren als auch deren Salze mit der von Ahrens (C.-Bl. 1868. 763) aus Steinkohlenxylol dargestellten Bromtoluylsäure überein; doch kann eine Identität wohl kaum stattfinden, da Ahrens einer weiteren Mittheilung zu Folge (C.-Bl. 1869. 932) aus jener Säure durch Reduction Isotoluylsäure erhalten hat, während die aus Bromcymol dargestellte bei gleicher Behandlung gewöhnliche Toluylsäure liefert. Sie wird aber wahrscheinlich identisch sein mit einer aus reinem Paraxylol darstellbaren Bromtoluylsäure. Das Paraxylol kann allerdings nur ein Bromxylol liefern, bei der Oxydation können aber aus demselben 2 Bromtoluylsäuren entstehen, je nachdem das in der Nähe des Broms befindliche oder das von demselben entfernt stehende Methyl oxydirt wird; die Säuren müssen den Stellungen 1, 2, 4 und 1, 3, 4 entsprechen. Das Cymol ist ebenfalls ein Paraderivat, es kann beim Bromiren 2 Bromcymole — 1, 2, 4 und 1, 3, 4 — liefern, die bei der Oxydation je eine Säure geben werden, da hier stets das Propyl zuerst der Oxydation unterliegt. Bei den obigen Versuchen wurde immer nur eine Bromtoluylsäure erhalten und es ist daher wohl anzunehmen, dass das Bromcymol im Wesentlichen aus einer Modification besteht. (Ber. Chem. Ges. 5. 267.)

H. Wichelhaus, Ueber *Oxydation des Phenols.* Man nimmt allgemein an, dass es keine eigentlichen Oxydationsproducte des Phenols gäbe, obgleich mancherlei Verbindungen des Phenols bekannt sind, welche sich nur durch Oxydation desselben deuten lassen. Zur Aufklärung dieses Gegenstandes suchte Vf. das Phenol durch Chromsäure zu oxydiren: 30 Grm. reines Phenol wurden in warmem Wasser gelöst, dann in einem grossen Kolben, der mit aufrechtstehendem Kühler versehen war, mit 75 Grm. Chromsäure versetzt, das Gemisch unter häufigem Umschütteln 1/2 Stunde lang gekocht, und dann der Destillation unterworfen. Das übergehende Wasser war deutlich gelb gefärbt und gab beim Schütteln mit Aether ein Product ab, welches aus letzterem zunächst als dunkelrothe krystallinische Masse erhalten wurde. Nach dem Abpressen erhält man hieraus durch Sublimiren in gelinder Wärme prächtig rothe Nadeln von schwachem stechenden Geruch; Schmelzp. 71°; sie sind sehr flüchtig und lösen sich bereits in kaltem Wasser; noch leichter in Alkohol, Aether u. s. w. Die Analysen gaben zwar Zahlen für die Formel $C_{18}H_{16}O_4$, doch ist Vf. geneigt, anzunehmen, dass der Wasserstoff zu hoch genommen und die wahre Formel $C_{18}H_{14}O_4$ ist, weil sich dann die Entstehung der Substanz einfach durch folgende Gleichungen erklärt:

$$\text{I. } C_6H_6O + O_3 = H_2O + C_6H_4O_2 \text{ (Chinon).}$$
$$\text{II. } C_6H_4O_2 + 2C_6H_6O + O = C_{18}H_{14}O_4 + H_2O.$$

Das rothe Product wäre demnach als eine Verbindung von Chinon und Phenol zu betrachten, deren Constitution durch die Formel:



angedeutet wird. Um die Richtigkeit dieser zweiten Gleichung zu prüfen, war es geboten, die Reaction auf halbem Wege aufzunehmen, d. h. ein Gemisch von Phenol und Chinon zu oxydiren. Dabei zeigte sich, dass dieselbe Substanz gleich gebildet wird, wenn man Chinon mit einer Lösung von Phenol zusammen bringt, auch ohne besonderes Oxydationsmittel: Die gelben Krystalle werden sofort roth und es geht der grösste Theil in Lösung, während sich pulverige, braune Substanzen ausscheiden; durch Schütteln der Lösung mit Aether und Sublimiren der erhaltenen Substanz erhält man wieder die rothen Nadeln mit genau übereinstimmenden Eigenschaften. Die daneben entstehenden Körper müssen Reductionsproducte sein. Vf. nennt das obige durch Oxydation des Phenols entstehende Product *Pheno-Chinon*. Dieses Product wird durch Chromsäure in der Kälte nicht weiter verändert; es bildet keine Salze, noch sonst einfache Verbindungen. Bei Behandlung mit Alkalien oder Säuren tritt leicht Spaltung ein; ebenso beim Erhitzen im geschlossenen Raume, z. B. beim Versuche, die Dampfdichte zu bestimmen. Die durch solche Zersetzungen entstehenden Producte sind Phenol und Chinon: im Anilindampfe erhitzt, lieferte das Phenochinon unter Harzbildung weisse Krystalle, die bei 39° schmolzen, also Phenol waren; bei Behandlung mit schwefliger Säure wurde Hydrochinon erhalten, Schmelzp. 165°. (Dies ist der Schmelzp., den Körner gefunden hat; im Lehrbuche von Kekulé ist ein irriger Schmelzp. 177,5° angegeben). Durch eingreifende Reaction entstehen leicht Abkömmlinge des Phenols: so bei Einwirkung von Brom Dibromphenol, von Salpetersäure Dinitrophenol. (Ber. Chem. Ges. **5**. 248.)

Giov. Barbaglia, Ueber die *Benzylsulphosäure.* Vf. hat diese von Böhler (C.-Bl. 1870. 371) dargestellte Verbindung einer genaueren Untersuchung unterworfen, und festgestellt, dass dieselbe eine Benzylverbindung ist, dass sie also den Schwefelsäurerest in dem an den Benzolkern als Seitenkette angelagerten Methyl enthält. Ferner glaubt er aus seinen Versuchen schliessen zu dürfen, dass die Säure keine wahre Sulphosäure, sondern vielmehr einer der zwei denkbaren sauren Benzyläther der schwefligen Säure ist; und ferner, dass die *Constitution der schwefligsauren Salze* nicht, wie man in der letzten Zeit annahm, durch K—S—O—O—O—K sondern vielmehr durch K—O—S—O—O—K ausgedrückt wird. Diese Schlüsse werden indess nur dann für berechtigt angesehen werden dürfen, wenn das Studium anderer nach der Strecker'schen Reaction dargestellter Sulphosäuren zu denselben Resultaten führt. (Ber. Chem. Ges. **5**. 270.)

O. Hesse, Ueber *Chinamin*, ein *neues Chinaalkaloid.* Die in Britisch-Indien cultivirte *Cinchona succirubra* ist jetzt so weit entwickelt, dass davon erhebliche Mengen gewonnen und exportirt werden können, so dass man gegenwärtig nicht selten die Gelegenheit haben kann, sich von dem wirklichen Werthe dieser Rinde, welcher nach Howard nicht gering sein soll, überzeugen zu können. Diese Rinde enthält nun nach des Vf. Untersuchungen relativ viel Chinidin, etwas Chinin und in wechselnder Menge noch andere Alkalien, worunter auch eine neue Substanz, *Chinamin* genannt. Dieses krystallisirt in äusserst zarten, langen, asbestartigen, weissen Prismen, welche kein Krystallwasser enthalten. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht in Aether, noch leichter darin bei dessen Siedetemperatur und krystallisirt daraus beim Erkalten resp. Verdampfen der Lösung. Alkohol und Petroleumäther lösen es leicht, besonders in der Wärme und scheiden es ebenfalls in der bezeichneten Form wieder ab. In verdünntem Alkohol löst sich das Chinamin sehr wenig und ist unlöslich in Wasser. Ebenso besitzen Kalilauge und

Ammoniak nicht die Fähigkeit, das Alkaloid zu lösen; sie scheiden es daher aus seinen Salzlösungen ab und zwar in der Form zarter Prismen, nachdem vorher milchige Trübung der Lösung eintrat. Seine alkoholische Lösung reagirt basisch, neutralisirt dem entsprechend verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure und bildet damit Salze, welche sich leicht in Wasser lösen. Von beiden Salzen ist das Chlorhydrat amorph, das andere Salz, das neutrale Sulphat nämlich, schwierig in Krystallen zu erhalten. Die beobachteten Formen sind sechsseitige Blättchen und kurze Prismen. Das Platinsalz ist ein gelber amorpher Niederschlag, der sich nur in der conc. wässrigen Lösung des Chlorhydrates bilden kann, indem sich dieses Doppelsalz schon bei gewöhnlicher Temperatur äusserst leicht in Wasser löst. Nicht minder charakteristisch für das Chinamin ist sein Verhalten zu Goldchlorid, denn letzteres erzeugt in der Lösung des Chlorhydrates einen gelblich weissen, amorphen Niederschlag, der sich alsbald purpurroth färbt und Gold abscheidet, während die darüberstehende Lösung eine purpurrothe später braunrothe Färbung annimmt. Mit Eisenchlorid konnte keine bemerkenswerthe Reaction erzielt werden. Das Chinamin zeigt in verdünnter saurer Lösung nicht die geringste Fluorescenz. Obwohl es bezüglich seiner Löslichkeit in Aether zwischen Chinin und Cinchonin zu stellen wäre, so giebt es doch nicht die grüne Färbung mit Chlor und Ammoniak, wie die genannten Alkaloide. Zwar tritt auf Zusatz von Chlor eine gelbliche Färbung der Lösung ein, aber beim Uebersättigen mit Ammoniak entsteht ein gelblicher amorpher Niederschlag von verändertem Alkaloid. Das neue Alkaloid löst sich in conc. Schwefelsäure farblos, beim Erwärmen dieselbe gelb bis braun färbend. Dagegen löst es sich in conc. Salpetersäure mit gelber Farbe, welche später von selbst orangeroth wird, endlich verblasst. Das Chinamin schmilzt bei 172° und erstarrt beim Erkalten strahlig krystallinisch, jedoch nur dann, wenn das Erhitzen wenige Minuten lang angehalten hat. Dauert es aber etwas länger, so verändert sich das Alkaloid und wird braun und amorph. Das Chinamin für sich schmeckt kaum bitter, aber in Verbindung mit Säuren ist es ziemlich bitter. Die bis jetzt dargestellte Menge von Chinamin würde allenfalls hinreichen, um dessen elementare Zusammensetzung ermitteln zu können, Vf. hat aber geglaubt damit warten zu sollen, bis er grössere Mengen von diesem Alkaloid dargestellt haben wird. Vergleicht man nun noch das Chinamin mit den anderen Alkaloiden, welche bis jetzt in den Chinarinden aufgefunden worden sind, so kommt nur das Paytin in Betracht, indem sich beide Alkaloide zu Goldchlorid sehr ähnlich verhalten, aber die übrigen Eigenschaften des Paytins sind der Art, dass eine Verwechselung beider wohl nicht möglich ist. (Ber. Chem. Ges. **5**. 265.)

Jul. Strakosch, Zur Geschichte des *Benzidins*. Um das Benzidin höher zu amidiren, musste zuerst ein Nitroproduct dieser Base dargestellt werden. Ein solches erhält man leicht, wenn man, wie bei der Nitrirung des Anilins, vor der Einwirkung der Salpetersäure, die Acetgruppe in den Amidorest des Benzidins einführt. Reines Benzidin wird in einem Kolben mit aufrecht stehendem Kühler längere Zeit, etwa zwei Stunden lang, mit Eisessig zum Sieden erhitzt. Das Benzidin löst sich auf, und nach und nach scheiden sich schon in der Hitze Nadeln einer neuen Verbindung aus. Wenn diese Ausscheidungen reichlicher zu werden beginnen, wird die Operation unterbrochen, worauf beim Abkühlen die ganze Flüssigkeit zu einem Magma von Krystallen erstarrt. Diese Krystalle zeigen, wenn das Benzidin nicht ganz rein war, eine violette bis grüne Färbung. Zur Entfärbung des Farbstoffes werden sie mit Aether gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise gereinigt, wurde der Körper analysirt und erwies sich als das erwartete *Acetbenzidin*,

$$\begin{array}{l}\mathrm{C_6H_4.NH(C_2H_3O)}\\ |\\ \mathrm{C_6H_4.NH(C_2H_3O)}\end{array}$$

welches in weissen Nadeln krystallisirt, sich in siedendem Alkohol und Aether ziemlich leicht, in Wasser, selbst in siedendem nicht löst und sehr beständig ist; bei höherer Temperatur ist es sublimirbar, aber nicht ohne theilweise Zersetzung; es ist nicht destillirbar; Schmelzp. über 300°. Durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure geht dieser Körper in *Dinitroacetbenzidin*

$$\begin{array}{l}\mathrm{C_6H_3(NO_2).NH(C_2H_3O)}\\ |\\ \mathrm{C_6H_3(NO_2).NH(C_2H_3O)}\end{array}$$

über, dessen Schmelzpunkt über 300° liegt. Letzeres endlich liefert beim Kochen mit conc. Kalilösung *Dinitrobenzidin*. Die Umwandlung geht glatt von Statten, und das Ende der Reaction ist durch den Umschlag der Farbe von Gelb in Roth deutlich zu erkennen. Da die Nitroverbindung in Kali fast unlöslich ist, so lässt sie sich leicht von der überschüssigen Kalilauge und dem gebildeten Kaliumacetat trennen. Die so erhaltene Nitrobase ist hellroth, mikrokrystallinisch, nicht in Wasser, wohl aber in siedendem Alkohol und Aether löslich: sie setzt nach längerem Stehen aus alkoholischer Lösung grössere cantharidenartig schillernde Krystalle ab. Die Formel des Dinitrobenzidins ist:

$$\begin{array}{l}\mathrm{C_6H_3(NO_2).NH_2}\\ |\\ \mathrm{C_6H_3(NO_2).NH_2}.\end{array}$$

Versuche, das Dinitrobenzidin zu amidiren, scheiterten, obwohl die verschiedensten Methoden angewandt wurden. — Hierauf theilt Vf. noch einige Beobachtungen über die *Schwefelkohlenstoffverbindung des Benzidins* mit, welche entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung

von Benzidin mit Schwefelkohlenstoff unter Rückflusskühlung digerirt. Der entstandene Körper hat die Zusammensetzung:

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_4.NH \\ | \\ C_6H_4.NH \end{array}\right\rangle CS \text{ oder } CS\left\langle\begin{array}{l} HN.H_4C_6 - C_6H_4\,NH \\ HN.H_4C_6 - C_6H_4.NH \end{array}\right\rangle CS.$$

Die erste Formel ist der einfachste Ausdruck, die zweite drückt die Verschmelzung zweier Benzolgruppen im Benzidinmolekül aus. Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Ausserdem hat Vf. noch eine geringe Menge eines in heissem Alkohol löslichen und daraus in mikroskopischen Krystallen sich ausscheidenden Körpers erhalten. Die unlösliche Schwefelkohlenstoffverbindung löst sich in conc. Schwefelsäure; Wasser fällt aus dieser Lösung die unveränderte Substanz wieder aus. Weder durch Behandlung mit Salzsäure, noch mit Phosphorsäureanhydrid ist Vf. im Stande gewesen, aus der Verbindung ein *Senföl* zu erhalten. Versuche, die Schwefelkohlenstoffverbindung zu entschwefeln, sind bis jetzt nicht zum Abschluss gekommen, allein bei der Behandlung mit alkalischer Bleilösung wurden reichliche Mengen von Bleisulphid ausgeschieden (Ber. Chem. Ges. **5**. 236.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

F. Crace Calvert, Ueber die *fäulnisswidrigen Eigenschaften verschiedener Substanzen*. (Ch. N. **25**. 157.)

F. Crace Calvert, Ueber *Fäulniss*. (Ch. N. **25**. 169.)

J. Koch hat den Farbstoff des Fisetholzes, das *Fisetin* Chevreuls untersucht. Er gelangt zu der Formel, $C_{15}H_{10}O_6$, welche durch die Analyse eines Acetyl-Substitutionsproductes $C_{15}H_5(C_2H_3O)_5O_6$ bestätigt wurde. Hiernach unterscheidet sich das Fisetin (wie auch das Luteolin) von der Quercetinsäure durch einen Mindergehalt von 1 At. O und stellt möglicherweise den Aldehyd derselben dar. Beim Schmelzen mit Alkali entstand Quercetinsäure; Phloroglucin konnte nicht nachgewiesen werden. (Ber. Chem. Ges. **5**. 286.)

A. Cossa, Ueber die Entstehung von *Asparagin* in den Wicken. Vf. fand sowohl im Safte der im Dunkeln, als auch der im Lichte gewachsenen Wicken Asparagin. Dass Pasteur bei den im Lichte gewachsenen Wicken kein Asparagin gefunden habe, erkläre sich daraus, dass dieselben einen stickstoffhaltigen Bestandtheil enthalten, der auf das Asparagin als Ferment wirke und sich in grösserer Menge in den im Lichte gewachsenen vorfinde. (Gazz. Chim. Ital. 1871. 683; Ber. Chem. Ges. **5**. 292.)

Campani hat sowohl in den Blutkörperchen, als auch im Serum des Ochsenblutes Mangan und Eisen gefunden. (Ber. Chem. Ges. **5**. 287.)

F. Selmi, Vortheilhafte Darstellungsweise von *Blutkrystallen*. (Ber. Chem. Ges. **5**. 289.)

Schwalbe theilt mit, dass ein Zusatz von Senföl zur *Kuhmilch* (1 Tropfen auf 20 Grm.) die Gerinnung derselben verhindert. Nach Wochen zeigte sich das Casein in Albumin umgewandelt. Die Umwandlung scheint in einer Oxydation des Caseins zu bestehen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 286.)

Suter-Naef hat den *Kumys* (Milchwein), welcher in Davos (Ct. Graubünden) als Nachahmung des ächten russischen Kumys fabricirt wird, quantitativ untersucht. Das spec. Gew. ist 1,1286 bei 50°.

Davoser Kumys enthält in	100 Grm.	per Liter
Wasser	90,346	890,628
Alkohol	3,210	36,228
Milchsäure	0,190	2,560
Zucker	2,105	23,760
Albuminase	1,860	20,991
Butter	1,780	20,089
Unorg. Salze	0,509	5,744
Freie Kohlensäure	0,177	1,997

Von altem russischen Kumys unterscheidet er sich durch seinen Gehalt an Zucker und bedeutenden Mindergehalt an Milchsäure. Werden Alkohol und Milchsäure auf Zucker zurückgerechnet und dann mit der Analyse frischer guter Kuhmilch verglichen, so erscheint es wahrscheinlich, dass dieser Davoser Kumys einfach aus abgerahmter Kuhmilch durch Zusatz einiger Procente Zucker und Einleiten der Alkoholgährung durch Hefe dargestellt wird. (Ber. Chem. Ges. **5**. 286.)

W. Stromeyer, Ueber die *trockenen narkotischen Extracte*. Vf. hat gefunden, dass sich an Stelle von Dextrin weit vortheilhafter *Zucker* zur Bereitung der Extracte anwenden lässt. Das Austrocknen muss bei etwa 80° geschehen, wenn es gelingen soll. Da es bei höherer Temperatur nicht ausführbar ist, die Extracte dann schmierig bleiben, so hat diese Methode noch den Vorzug, dass jene nicht verbrannt und zersetzt werden können, in welcher Weise widerrechtlich beschaffen sie wohl angetroffen werden. In jeglichen Flüssigkeiten lösen sich diese mit Zucker bereiteten Extracte sehr leicht ohne Verreibung in einem Mörser auf. (Arch. f. Pharm. **149**. 225.)

R. Mirus, Ueber *Tinctura Rhei aquosa.* (Arch Pharm. **149.** 222.)
B. Hirsch, Ueber *Liebig'sche Suppe.* (Arch. f. Pharm. **149.** 214.)
Chr. Rump, Ueber die Eigenschaften und Kennzeichen eines guten, ächten tonquinensischen Moschus. (Arch. Pharm. **249.** 252.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Fr. v. Kobell, Ueber den *Montebrasit (Amblygonit)* von Montebras. (J. f. prakt. Chem. [N. F.] **5.** 112; C.-Bl. 1872. 73.)

Cossa, Ueber *Zinkblüthe* von Aronzo (Peru). Der in dortiger Gegend vorkommende *Galmei* findet sich oft mit einer weissen erdigen Schicht überdeckt, welche die Bergleute als werthlos zu beseitigen pflegen. Die Analyse ergab, dass dieselbe ein wasserhaltiges kohlensaures Zinkoxyd von der Formel $3\,C\Theta_2 + 8\,Zn\Theta + 6\,H_2\Theta$ war. (Chem. N. **25.** 143.)

J. Guareschi, *Fossiles Erdharz* aus dem oberen Arnothole. Dasselbe bildet gelbliche, zerreibliche Klumpen, welche mit russender Flamme brennen und einige Aehnlichkeit mit dem Thüringer *Pyropissit* zeigen. Sie enthalten über 40% organische Substanz, bestehend aus einem in Alkohol leicht löslichen Harze, $C_{10}H_{16}\Theta_2$ und einem sehr wenig in Alkohol, aber leicht in Benzin oder Terpentinöl löslichen Harz, $C_{40}H_{58}\Theta_5$. (Ber. Chem. Ges. **5.** 290.)

R. Hermann, Untersuchungen über die Verbindungen des *Tantals.* (J. f. prakt. Chem. [N. F.] **5.** 66.)

Edw. Nicholson, Ueber den *Verbindungszustand* der *Kieselsäure und Kohlensäure* in den Wässern. (Chem. N. **25.** 171.)

E. Sonstadt, Ueber die Gegenwart von *Jodcalcium* im *Meerwasser.* (Chem. N. **25.** 196.)

Philip Yorke, Ueber den *Cäsiumgehalt* des Wassers der heissen Quelle in Wheal Clifford. Die Temp. der Quelle ist 51,5° und nach einer Analyse, welche Allen Müller 1864 ausgeführt hat, scheint der Salzgehalt im Ganzen 646 grs. im Gallon zu betragen, worin 26 grs. Chlornatrium enthalten sind. Vf. fand, dass 100000 Theile des Wassers etwa 1,7 Chlorcäsium enthalten. Das Dürkheimer Wasser enthält nach Bunsen ungefähr 0,17 Thl., so dass die Wheal Clifforder Quelle 10 Mal so reich an Cäsium ist, als die Dürkheimer. (Chem. N. **25.** 128.)

F. C. Schneider und **J. Köttsdorfer,** Analyse der *Mineralquellen des Herculesbades* nächst Mehadia: I. Herculesquelle. II. Karlsquelle. III. Ludwigsquelle. IV. Karolinenquelle V. Elisenquelle. VI. Kaiserquelle. VII. Ferdinandsquelle. VIII. Augenbadquelle. IX. Josefsbrunnen. X. Fussbad. XI. Franzensquelle. XII. Warme Quellen oberhalb des Quellengebietes. XIII. Trinkwasser aus dem Herculesbrunnen.

	$K_2S\Theta_4$	KCl	NaCl	NaSH	$Na_2S_2\Theta_3$	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$CaS\Theta_4$	$CaS\Theta_3$	$Si\Theta_2$	Summe
I.	1,82	—	19,00	—	—	0,18	11,70	0,48	0,75	0,39	34,40
II.	1,77	1,05	12,66	(Na_2S 0,25)	—	0,17	8,50	—	0,62	0,34	25,17
III.	1,515	1,480	17,284	0,245	0,059	0,136	9,930	—	0,350	0,432	31,49
IV.	0,669	1,93	18,00	0,611	—	0,285	12,546	—	—	0,380	34,67
V.	0,18	3,18	30,56	0,98	—	0,21	20.78	—	—	0,45	55,45
VI.	0,348	6,261	29,203	0,841	0,172	0,299	21,564	—	—	0,441	58,78
VII.	0,157	6,156	29,446	0.998	0,041	0,175	23,389	—	—	0,443	61,16
VIII.	1,194	2,252	37,28	0,678	—	0,186	25,748	—	—	0,464	67,86
IX.	0,994	3,26	37,08	0,856	—	0,197	25,748	—	—	0,454	67.79
X.	1,270	2,41	37,35	0,900	—	0.161	25,926	—	—	0,488	68,09
XI.	0,021	4,32	38,17	0,070	0,047	0,275	27,670	—	0,143	0,531	71,94
XII.	0,792	—	4,082	0,098	($Na_2S\Theta_4$ 1,099)	0,033	0,319	—	0,486	0,478	7,24
XIII.	0,027	—	—	—	($Na_2S\Theta_4$ 0,008)	($MgCl_2$ 0,113)	0,028	0,096	1,057	0,047	1,32

In der Ludwigsquelle wurden noch bestimmt: 0,075 $MgBr_2$ u. 0,002 MgJ_2; in der Augenbadquelle noch 0,008 $MgBr_2$ und 0,007 MgJ_2. (Wien. Sitzungsber. **64.** 577.)

Untersuchungen über die Sorbinsäure und Parasorbinsäure,

von

RUD. FITTIG und J. B. BARRINGER.

Die von HOFMANN (C.-Bl. 1859. 310) aus den Vogelbeeren abgeschiedene Sorbinsäure stand zur Zeit ihrer Entdeckung ziemlich isolirt da. Seitdem sind aber die Palmitol-, Stearol- und Behenolsäure bekannt geworden, welche mit der Sorbinsäure derselben homologen Reihe angehören. Durch die Arbeiten BAEYER's und seiner Schüler ist nachgewiesen, dass durch indirecte Wasserstoffentziehung die höheren Glieder der Oelsäurereihe in Säuren dieser neuen Reihe übergeführt werden können, und in der letzten Zeit ist von GEUTHER (C.-Bl. 1871. 571) auch das Glied mit 4 Kohlenstoffatomen, die Tetrolsäure, auf ähnliche Weise aus der Crotonsäure dargestellt worden. Die Sorbinsäure selbst ist noch nicht wieder Gegenstand einer Untersuchung geworden, obgleich das merkwürdige Isomerieverhältniss zwischen ihr u. der Parasorbinsäure zu einem genauen Studium einzuladen schien. Dies hat den Vf. veranlasst, die nachfolgenden Versuche zu unternehmen.

Sorbinsäure wurde zum Theil aus der Fabrik von MARQUART in Bonn, zum Theil aus der von TROMMSDORFF in Erfurt bezogen. Sie war nahezu rein und hatte die von HOFMANN angegebenen Eigenschaften. Nur in einer Beziehung zeigte sich eine kleine Differenz. Nach HOFMANN soll sie sich bei höherer Temperatur unzersetzt verflüchtigen, nach den Verfassern beginnt sie unter gewöhnlichem Druck bei 228° (uncorr.) zu sieden, und dabei findet Zersetzung statt. Im Destillationsgefässe bleibt eine gelb gefärbte Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten harzartig und unter 300° kaum flüchtig wird. Ein beträchtlicher Theil der Säure erleidet bei der Destillation diese Umwandlung und auch der bei 228—230° überdestillirte Theil ist weniger rein, besitzt wenigstens einen nicht so constanten Schmelzpunkt, als die nicht destillirte Säure. Ein gleiches Verhalten hat HOFMANN bei der Destillation der Parasorbinsäure beobachtet, selbst unter Abschluss der Luft im Wasserstoffstrome hinterliess sie bei jeder Destillation eine gelbe durchsichtige harzartige Substanz. Die Vff. haben über die Natur dieses Harzes keinen bestimmten Aufschluss erhalten. Bei der Destillation der Sorbinsäure tritt sehr deutlich der Geruch nach Akroleïn auf. Sorbinsäure und Akroleïn haben gleiche procentische Zusammensetzung, sie sind den empirischen Formeln nach polymere Verbindungen, und die Beobachtungen scheinen darauf hinzudeuten, dass bei der Destillation sich das Molekül der Sorbinsäure in zwei Mol. Akroleïn spaltet, letzteres aber bei der hohen Temperatur zum grössten Theil in condensirte Producte verwandelt wird. Mit Wasserdämpfen lässt sich die Sorbinsäure leicht und wie es scheint ganz ohne Zersetzung destilliren.

Hydrosorbinsäure, $C_6H_{10}O_2$, entsteht aus der Sorbinsäure durch Behandlung mit Natriumamalgam. Sie gehört der Oelsäurereihe an, ist eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit mit süsslichem Geruch, siedet bei 201° (c. 204,5°) und besitzt das spec. Gew. 0,969 bei 19°; bleibt bei — 18° vollständig flüssig, verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen leicht, löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in Wasser und liefert gut charakterisirte Salze. *Calciumsalz*, $(C_6H_9O_2)_2Ca + H_2O$, concentrisch gruppirte Nadeln, in kaltem Wasser leichter als in heissem löslich: Schmelzp. 125°. *Bariumsalz*, $(C_6H_9O_2)_2Ba$, leicht löslich in Wasser, krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in Gruppen von glänzenden, nadelförmigen Krystallen, schmilzt bei 265° unter Zersetzung. *Silbersalz*, $(C_6H_9O_2)Ag$, weisser Niederschlag, wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser löslich, lässt sich aber nicht gut daraus umkrystallisiren, zersetzt sich bei 100°. *Kupfersalz*, $(C_6H_9O_2)_2Cu$, blaugrüner Niederschlag, färbt sich bei 100° tiefgrün und geht in basisches Salz über, ebenso bei längerem Kochen mit Wasser; schmilzt bei 185—190° zu einer tief grünen Flüssigkeit. *Kalium- und Natriumsalz*, in Wasser sehr leicht löslich. *Aethyläther*, $C_6H_9O_2.C_2H_5$, farblose, wasserhelle Flüssigkeit von sehr angenehmem Fruchtgeruche; Sdpkt. 166—167°, leichter als Wasser, und wenig löslich darin, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether, scheint eine Verbindung mit Chlorcalcium einzugehen. Wasserstoff im Entstehungszustande wirkt nicht auf die Hydrosorbinsäure ein. Die Vff. liessen in der Hoffnung eine Säure von der Zusammensetzung der Capronsäure zu erhalten, Natriumamalgam zehn Tage lang auf die Lösung einer kleinen Menge Sorbinsäure einwirken, aber auch bei diesem Versuche entstand

keine an Wasserstoff reichere Verbindung. Die Hydrosorbinsäure zeigt also in dieser Hinsicht durchaus das Verhalten der Angelicasäure und der Oelsäuren mit höherem Kohlenstoffgehalte, während die Sorbinsäure sich anders als die mit ihr homologen Säuren verhält; denn nach den Angaben von Overbeck und Haussknecht vereinigen sich die Polmitol-, Stearol- und Behenolsäure nicht mit Wasserstoff im Entstehungszustande. (Bei der Bereitung der Hydrosorbinsäure beobachteten die Vff. regelmässig die gleichzeitige Bildung eines Nebenproductes in kleiner Menge, welches aus einer mit jener polymeren Verbindung zu bestehen scheint.) Durch *Einwirkung von Brom auf Hydrosorbinsäure* erhielten die Vff. *zweifach-gebromte Capronsäure*, $C_6H_{10}Br_2O_2$, (oder nach der Bezeichnungsweise von Baeyer *Dibromid der Hydrosorbinsäure*) als völlig farblose, zähe, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die weder bei längerem Stehen über Schwefelsäure und Aetzkalk, noch beim Abkühlen auf — 17⁰ fest wurde. Dieses wird durch alkoholisches Kali in Sorbinsäure umgewandelt nach: $C_6H_{10}Br_2O_2 + 2\,KOH = C_6H_8O_2 + 2\,KBr + 2\,H_2O$, wobei sich indess noch ein schweres Oel bildet, welches wahrscheinlich *Monobromhydrosorbinsäure* ist. Mit *schmelzendem Kalihydrat* giebt die Hydrosorbinsäure nur *Buttersäure*. Es müssen sich daher von dem Molekül derselben zwei Kohlenstoffatome in anderer Form, wahrscheinlich als Kohlensäure abspalten. Dadurch ist der Beweis geliefert, dass die Hydrosorbinsäure von den beiden bereits bekannten isomeren Säuren, der *Brenzterebinsäure* und der *Aethylcrotonsäure*, verschieden ist. (Erstere unterscheidet sich schon durch ihre physikalischen Eigenschaften und spaltet sich überdies nach Frankland und Duppa durch schmelzendes Kalihydrat in Essigsäure und Buttersäure; letztere verhält sich ebenso.)

Was die *Constitution der Hydrosorbinsäure* betrifft, so halten es die Vff. für sehr wahrscheinlich, dass sie nach der Formel, $CH_3-CH_2-CH\langle{}^{CO.OH}_{CH=CH_2}$ zusammengesetzt ist, und dass beim Behandeln mit Kalihydrat die Gruppe $CH=CH_2$ herausgerissen, durch Wasserstoff ersetzt und erst zu Oxalsäure, dann zu Kohlensäure oxydirt wird. Die doppelte Bindung der beiden Kohlenstoffatome wird die Oxydation der Gruppe zu Essigsäure verhindern. Man hat eine vollständige Analogie mit der Crotonsäure: $CH_2=CH-CH_2-CO.OH$. Die Sorbinsäure würde dann die Constitution, $CH_2=CH-CH\langle{}^{CO.OH}_{CH=CH_2}$ haben, welche ihrerseits wieder die Spaltung bei der Destillation in zwei Moleküle Akroleïn, $CH_2=CH-CHO$, in einfachster Weise erklärt. In den Vogelbeeren kommt noch eine andere Verbindung mit C_6, das *Sorbin* vor, dessen Formel Fittig in seiner Abhandlung „über die Constitution der sogenannten Kohlenhydrate" $CH_2(OH)-CH(OH)-C(OH)\langle{}^{CHO}_{CH(OH)-CH(OH)}$ schreibt. Ein Vergleich dieser Formel mit der der Sorbins. zeigt das nahe Verhältniss, in welchem beide Körper zu einander stehen.

Die *Sorbinsäure* nimmt mit grosser Leichtigkeit *Brom* auf. Es ist indess nicht gelungen, ein Dibromid in reinem Zustande zu isoliren. Mehr Erfolg hatten die Versuche hinsichtlich der Darstellung des *Tetrabromids*, $C_6H_8Br_4O_2$, welches aus Alkohol in grossen farblosen durchsichtigen Krystallen krystallisirt, die eine Combination eines monoklinen Prismas ∞ P mit dem Pinakoid 0P zu sein scheinen. Aus siedendem Wasser krystallisirt es in kleinen glänzenden Nadeln. In kaltem Wasser ist es so gut wie unlöslich, in siedendem äusserst wenig, in Alkohol ziemlich leicht löslich. Es schmilzt constant bei 183⁰. Für sich ist sehr beständig, aber bei Gegenwart von Basen oder kohlensauren Alkalien zersetzt es sich äusserst leicht unter Bildung von Brommetall. Das reine Natriumsalz kann, wie es scheint, mit Wasser und Alkohol unverändert gekocht werden.

Parasorbinsäure. Diese Säure, aus der Fabrik von Marquart bezogen, hatte alle die Eigenschaften, welche Hofmann angiebt. Gegen Natriumamalgam verhält sie sich ganz wie Sorbinsäure, sie giebt Hydrosorbinsäure, welche identisch mit der aus Sorbinsäure erhaltenen ist. Es scheint den Vff. wahrscheinlich, dass die Parosorbinsäure schon Sorbinsäure enthält und möglicherweise nichts Anderes als unreine Sorbinsäure ist. (Ann. Chem. Pharm. **161**. 307.)

Kleine Mittheilungen.

Zur Bestimmung des Bierextractes, von VICTOR GRIESSMAYER. Zur Bestimmung des Bierextractes werden zwei Methoden, die directe und die indirecte, angewendet. Die directe Methode, welche bei wissenschaftlichen Arbeiten hauptsächlich im Gebrauche ist und für sehr exact gehalten wird, besteht darin, dass man eine gewogene Menge Bier in der sog. Trockenente so lange eindampft, bis zwei aufeinander folgende Wägungen keine Gewichtsdifferenz mehr anzeigen. Bei der indirecten Methode wird das spec. Gew. des Bieres mit dem Pyknometer bestimmt, und dann werden in der Balling'schen Tabelle die dazu gehörigen Extractprocente aufgesucht. Der Vf. zeigt nun, dass diese beiden Methoden ungenau sind.

Wenn man bei der Ausführung der directen Methode den Aspirator gehörig im Auge behält, so bemerkt man, dass — zumal in der zweiten Hälfte der Operation, wo das meiste Wasser schon verdampft ist — über dem durch das Auslaufen immer mehr sinkenden Niveau des Wassers eine weisse Dampfschicht sich bildet; öffnet man dann den Deckel des Aspirators, um ihn wieder mit Wasser zu beschicken, so entweichen — zumal beim Einfüllen — dicke, schwere, weisse Nebel von charakteristisch stechendem Geruche. Dies wiederholt sich bei jeder neuen Beschickung des Aspirators.

Wenn man irgend eine vergohrene Flüssigkeit im Wasserbade eindampft, die entweichenden Dämpfe an einer über das Gefäss gelegten Glasplatte sich condensiren lässt und das Condensirte dann mit einer Spritzflasche in eine Schale dirigirt, so erhält man eine stark süss schmeckende Flüssigkeit, die sauer reagirt. Beim Destilliren einer von 100 Grm. vergohrenem Rohrzucker herrührenden Flüssigkeit erhielt der Vf. ein 50,17 Grm. betragendes Destillat, welches ein spec. Gew. von 1,0034 hatte, entsprechend 1,85 p. c. Extract nach BALLING od. 1,53 p. c. Glycerin nach METZ, d. h. 0,767 Grm. absoluter Menge von Glycerin in der abdestillirten Flüssigkeit.

Wenn man 1 Liter Bier auf ein Drittel eindampft und von dem Eingedampften 100 Cubikctmtr. der Destillation unterwirft, so erhält man ein Destillat von dem spec. Gew. 1,00201, d. h. dieses Destillat hat nach der Balling'schen Tabelle einen Extractgehalt von 0,5 p. c.

Es ergiebt sich hieraus, dass die directe Extractbestimmung sich geradezu als eine Destillationsmethode für das Glycerin und theilweise auch für die Bernsteinsäure charakterisirt. Beide Substanzen haben eine grosse Neigung, sich mit den entweichenden Wasserdämpfen zu verflüchtigen, und so kommt es denn, dass die directen Extractbestimmungen in der Regel um ca. 0,2 p. c. niedriger ausfallen als die indirecten nach der Balling'schen Manier.*

Was nun die indirecte, Balling'sche Methode betrifft, so beruht dieselbe auf der Tabelle, welche die den specifischen Gewichten von Zuckerlösungen entsprechenden Extractprocente angiebt. BALLING hat seiner Zeit diese Bestimmungen mit dem Tausendgranfläschchen ausgeführt, und es ist zu vermuthen, dass bei einer solchen Belastung die Empfindlichkeit der Wage sehr gering gewesen sein mag. Verschiedene Collisionen, in welche der Vf. durch die Balling'sche Tabelle gerieth, bewogen ihn, selbst Fundamentalversuche über den Extractgehalt von Zuckerlösungen anzustellen, und er kam dabei zu dem schon von ihm vermutheten Resultate, dass auch die Balling'sche Methode in der Regel geringere Procente angiebt als wirklich vorhanden sind.

BALLING hat bekanntlich zwei Tabellen ausgearbeitet. In der einen giebt er den Extractprocentgehalt an, der Zuckerlösungen von 0 bis 19,272 specifischem Gewichte entspricht, und zwar von einem Zehntausendstel zum andern; in der zweiten Tabelle von 0 bis 75 wird nur von 10 zu 10° die entsprechende specifische Schwere angeführt.

Um nun seine Versuche mit den Balling'schen vergleichen zu können, hat der Vf. diese zweite Tabelle in der Art interpolirt, dass er von 19,272 bis 51,4277°, entsprechend den specifischen Gewichten von 1,08 bis 1,241, eine vollständige Scala aller specifischen Gewichte von einem Zehntausendstel zum andern nach Analogie der von BALLING ausgerechneten ersten Tabelle von 0 bis 19,272 entwarf.

Der Vf. führte seine Bestimmungen des specifischen Gewichtes selbstverständlich mittels des Pyknometers aus. Er stellte Zuckerlösungen von bestimmtem Gehalte dar, nahm davon die spec. Gewichte und verglich hiermit die Balling'schen Gehalte. So entstand folgende Tabelle:

---

*PASTEUR, der bekanntlich zuerst das Glycerin unter den Producten der Gährung entdeckt hat, bestimmte dieses und die Bernsteinsäure im Wesentlichen dadurch, dass er die vergohrene Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne eindampfte und den Rückstand mit Aether-Alkohol aufnahm, wobei sowohl das Glycerin als die Bernsteinsäure in Lösung gingen. Bei dieser Bestimmungsweise ist nicht berücksichtigt, dass ein Theil der zu bestimmenden Körper bereits mit den Wasserdämpfen verflüchtigt war. Es ist demnach klar, dass bei jeder Gährung mehr Glycerin und Bernsteinsäure entsteht, als bisher und speciell von PASTEUR angenommen wurde.

Spec. Gew.	Extractprocentgehalt nach Griessmayer	nach Balling	Differenz
1,23182	50	49,883	+0,117
1,19399	42,82	42,77	+0,05
1,17114	39,23	38,35	+0,88
1,15094	34,39	34,31	+0,08
1,14894	34,03	33,905	+0,125
1,14194	32,65	32,4782	+0,1718
1,12006	28,08	28,17	—0,09
1,11398	26,72	26,69	+0,03
1,10176	24,24	24,063	+0.177
1,08420	20,28	20,22	+0,06
1,05061	12,504	12,428	+0,076
1,03878	9,789	9,604	+0,185
1,03394	8,482	8,425	+0,057
1,02450	6,129	6,122	+0,007

Die Balling'schen Bestimmungen sind also durchschnittlich um 0,13 p. c. niedriger als der directe Versuch ergiebt.

Ein wissenschaftlich genaues Resultat wird hiernach mit keiner von beiden Methoden erzielt. Man kann annehmen, dass in den meisten Fällen die Balling'sche Methode um 0,2 p. c. mehr angiebt, als die directe Methode; da nun die Balling'sche auch noch um ca. 0,13 p. c. zu wenig ergiebt, so kann man darauf rechnen, bei der directen Methode um 0,2 bis 0,3 p. c. weniger zu finden, als der Wahrheit entspricht. Diese Differenz dürfte selbst für technische Zwecke zu gross sein; es ist aber noch wenig Aussicht vorhanden, eine auf andere Principien gegründete technische Methode zu bekommen. Die in neuerer Zeit eingeführte Metz'sche aräometrische Analyse, so vortrefflich und praktisch sie auch ist, leidet natürlich an demselben Fehler, da sie ja auf die Balling'sche Tabelle basirt ist. Der Vf. schlägt daher vor, dass man, so lange keine bessere Bestimmungsweise aufgefunden ist, zu allen gefundenen Extractgehalten noch ,2 p. c. addire, um einen Annäherungswerth zu erhalten. (Der bayerische Bierbrauer, 1871. Nr. 12; Polyt. C.-Bl. 26. 388.)

Ueber Aluminiumplattirung, von Dr. Clemens Winkler. Schon 17 Jahre sind verflossen, seit H. Deville das Aluminium fabrikmässig darstellen lehrte und noch immer harren die Hoffnungen, die man an diese zweifellos höchst interessante und verdienstvolle Erfindung des französischen Chemikers knüpfte, der Erfüllung. Mochten diese Hoffnungen auch zum Theil etwas überschwängliche sein, so ungerechtfertigt, wie man sie heutigen Tages zuweilen hinzustellen liebt, waren und sind sie nicht, denn ein Metall von so vortheilhaften Eigenschaften, wie das Aluminium, das sich durch angenehme Farbe, Unveränderlichkeit an der Luft wie in schwefelhaltigen Ausdünstungen, durch auffallende Leichtigkeit, schönen Klang, vollkommenste Bearbeitungsfähigkeit und absolute Unschädlichkeit auszeichnet, sollte doch wohl Anwartschaft auf die mannigfachste industrielle Benutzung haben. Bekanntlich ist es aber auch weit weniger der Mangel an guten Eigenschaften, welcher bisher die ausgedehntere Verwendung des Aluminiums in der Technik verhindert, als vielmehr sein Preis, der, obwohl anfänglich rapid fallend, sich doch während der letzten Jahre auf unverhältnissmässiger Höhe erhalten hat. Die Kostspieligkeit der Aluminiumdarstellung, welche letztere bis jetzt nur unter Anwendung von Natrium gelingt, kann unmöglich die einzige Ursache dieses hohen Verkaufpreises sein, denn die Natriumfabrication darf als gelöstes Problem betrachtet werden, und bei der Billigkeit der Soda würde sich dieselbe, und mithin auch die Erzeugung des Aluminiums, mit mässigen Kosten betreiben lassen, sobald dieser Betrieb ein massiger wäre. Massenproduction erfordert aber auch Massenabsatz und an diesem hat es bis jetzt gemangelt, weil namentlich der Hang am Althergebrachten, weil Sitte und Gewohnheit sich der allgemeinen Einführung des Aluminiums hindernd in den Weg stellten. Was ist z. B. schon gesprochen und geschrieben worden über die Vergiftung durch Küchengeschirre, wie hat man gewarnt vor der Anwendung kupferner Kochgeräthe, vor bleihaltigen Topfglasuren und vor der Grünspanbildung an silbernen Löffeln! Wenn man sich entschliessen wollte, diese Hausgeräthschaften aus Aluminium herzustellen, so würde nicht allein die Vergiftungsgefahr beseitigt sein, sondern man käme auch in den Besitz von Gefässen, die, was Aussehen u. Haltbarkeit betrifft, kaum etwas zu wünschen übrig lassen dürften, deren Handhabung aber noch bequemer als die unserer leichten Töpferwaaren sein würde, weil sie, bei gleichem spec. Gewichte, dünnwandig gefertigt werden könnten und überdies unzerbrechlich wären. Welch' prächtige Wasserkrüge, Kannen, Becher, Teller, Lampen u. s. f. liessen sich aus mattirtem und giselirtem Aluminium anfertigen, wie bequem wäre die Handhabung von Aluminiumlöffeln an Stelle der jetzt gebräuchlichen silbernen! Muss es nicht verwunderlich erscheinen, dass es bezüglich der Einführung letzterer nur beim Versuche geblieben ist und dass dieser Versuch misslingen konnte, obwohl kaum mit einem anderen Hausgeräthe so bedeutender Luxus getrieben wird, als gerade mit Speise- und Theelöffeln? In diesem Falle könnte selbst der augenblickliche Preis des Aluminiums kein Hinderniss für seine Anwendung sein, denn derselbe beträgt halb so viel, als der des zwölflöthigen Silbers; ausserdem aber ist die Differenz im spec. Gewichte beider Metalle und die Ausgiebigkeit des Aluminiums so bedeutend, dass man für den Geldwerth eines Löffels aus zwölflöthigem Silber mindestens sieben gleich grosse und starke Aluminiumlöffel kaufen könnte.

Hier ist es nun entschieden das Vorurtheil, welches die Anwendung des Aluminiums verhindert. Es ist wahr, Aluminium ist weder ein seltenes, noch ein edles Metall; aber trotzdem besitzt es vor

dem legirten Silber Vorzüge, die es edler als dieses erscheinen lassen, denn es schwärzt sich weder noch setzt es giftigen Grünspan an, und was ihm an Glanz und Ansehen abgeht, wird durch die angenehme Leichtigkeit ersetzt, die ihm eigen ist. Aber OTTO trifft das Richtige, wenn er sagt:* „Wären auch die Löffel aus Aluminium eben so schön und dauerhaft wie silberne Löffel, sie würden doch nicht in die Haushaltungen der Reichen kommen, weil sie billiger sind als silberne Löffel. Es ist doch gewiss angenehmer, einen leichten Löffel zu halten als einen schweren, aber man lässt die silbernen Löffel möglichst schwer machen, den Theelöffeln die Grösse der Kinderlöffel geben, nur um zu zeigen, dass man etwas aufzuwenden habe. Je grösser die Löffel, desto mehr ist der Mann werth."

Muss man die Ueberwindung derartiger Vorurtheile der Zukunft überlassen und hoffen, dass die Alles bezwingende Mode sich auch einmal auf diesem Felde nützlich mache, so verdient dagegen unter den augenblicklichen Verhältnissen die Frage Berücksichtigung, ob es nicht vielleicht möglich sein sollte, gewisse Metalle und Legirungen, welche missfarbig oder der Veränderung an der Luft unterworfen sind, mit einer Decke von Aluminium zu bekleiden, um ihnen dadurch wenigstens oberflächlich die vortheilhaften Eigenschaften dieses Leichtmetalles zu ertheilen. Einer derartigen Verwendung, bei welcher die Vertheilung des Aluminiums auf grossen Flächen stattfindet, würde selbst der jetzige hohe Preis des Metalles nicht hindernd im Wege stehen, und es gälte hier nur die Frage zu erörtern, ob eine Belegung unserer gemeinen Metalle, z. B. Eisen oder Kupfer, mit Aluminium überhaupt ausführbar und ob sie zweckmässig sei.

Es muss diese Frage verneinend beantwortet werden. Man bedient sich — wenn wir das Verfahren, welches bei der Verzinnung zur Anwendung kommt, hier ausser Betracht lassen — vorzugsweise zweier Methoden, um ein Metall mit einem anderen zu überziehen: Der Galvanoplastik und der Plattirung. Die Abscheidung des Aluminiums durch den galvanischen Strom gelingt nur bei Anwendung des wasserfreien, bei 185°C. schmelzenden Doppelsalzes von Chloraluminiumnatrium, aber das Metall resultirt dabei als ein zusammenhangloses, mit viel Chlornatrium gemengtes Pulver, und deshalb würde auf diesem Wege ein dichter Aluminiumbeleg nicht erreicht werden können. Aus wässrigen Aluminiumlösungen aber ist man bis jetzt noch nicht im Stande gewesen, das Aluminium metallisch niederzuschlagen, und es beruht auf einem Irrthume, wenn GORE behauptet, mit Hülfe einer Auflösung von Aluminiumchlorid in Wasser, und unter Anwendung eines schwachen Stromes, Kupfer mit Aluminium überzogen zu haben.

Was nun das Belegen anderer Metalle mit Aluminium durch das sogen. Plattirungsverfahren anbetrifft, so ist dasselbe nach den Erfahrungen des Vf's. zwar in gewissem Grade möglich, das Product aber vollkommen unbrauchbar. Jede Plattirung erfordert ein angehendes Verschmelzen beider Metalle und deren schliessliche innige Uebereinanderlagerung durch gemeinsames Auswalzen; diesen Anforderungen vermag aber das Aluminium in Folge seines eigenthümlichen Verhaltens nicht zu entsprechen. Bekanntermaassen wird die Ductilität des Aluminiums schon durch sehr geringe Beimengung anderer Metalle im höchsten Grade beeinträchtigt; ein mässiger Eisengehalt macht es brüchig, wenige Procente Kupfer ertheilen ihm die Sprödigkeit des Glases. Wenn es nun auch gelingt, eine Aluminiumdecke auf irgend ein anderes Metall aufzuschmelzen, so werden doch an der Verbindungsstelle beide Metalle in einander übergehen, und mag diese Legirungszone noch so dünn sein, so bildet sie doch eine Zwischenlagerung, der alle Ductilität abgeht, so dass sie unter dem Drucke der Walzen zu Pulver zermalmt wird und die Aluminiumdecke in Folge dessen wieder von ihrer Unterlage abspringt. Diese Eigenthümlichkeit des Aluminiums, mit geringen Mengen anderer Metalle höchst spröde Verbindungen einzugehen, lässt die Ausführung der Aluminiumplattirung unmöglich erscheinen.

Aber selbst wenn sie möglich wäre, selbst wenn es gelänge, durch gemeinsames Auswalzen beider irgend ein Metall mit einer dünnen Decke von Aluminium zu belegen, so erscheint es doch fraglich, ob dadurch etwas erreicht werden würde. Denn so widerstandsfähig sich das compacte Aluminium gegen oxydirende und schwefelnde Einflüsse zeigt, so unbeständig ist es im vertheilten Zustande. In Pulver- oder Blattform gebracht, zeigt es sich leicht oxydirbar; als Amalgam erhitzt es sich an der Luft und zerfällt in den Händen in Thonerde und Quecksilber. Denkt man sich nun z. B. Kupfer mit Aluminium plattirt und zu Blech ausgewalzt, so würde, selbst bei verhältnissmässig starker Plattirung, die Aluminiumlage doch schliesslich eine beträchtlich dünne sein und es ist wahrscheinlich, dass das sonst so beständige Metall mit dieser Vertheilung auch seine Dauerhaftigkeit einbüssen würde. (Deutsche Ind.-Ztg. 1872. 192.)

* GRAHAM-OTTO, Lehrb. d. Chemie, 4. Aufl. II Bd. II. Abth. S. 636.

Technische Notizen.

Production der Rammelsbergischen Hütten, Siedewerke und Fabriken von dem Jahre 1871, nach Oberhütteninspector Knocke.

15 Pfd. 2 Lth. 2 Q. 1 Hlbgrm.		Feingold	17918 Ctr.	82 Pfd.	Kupfervitriol
2341 „ 1 „ 4 „ — „		Feinsilber	7569 „	7 „	Zinkvitriol
5689 Ctr.	26 Pfd.	gutes Frischblei	2527 „	81 „	Salzburger Vitriol Nr. 0
342 „	81 „	Krätzblei	455 „	53 „	Salzburger Vitriol Nr. 1
396 „	46 „	Antimonialblei	511 „	37 „	Salzburger Vitriol Nr. 2
4040 „	— „	Kaufglätte	177 „	25 „	Alaun
1900 „	$22^1/_2$ „	gutes Kupfer	4883 „	87 „	Eisenvitriol
701 „	2 „	Krätzkupfer	50993 „	92 „	Schwefels. von 50°
2 „	68 „	Zink	72149 „	92 „	Schwefels. von 60°
144 „	— „	geläuterter Schwefel	22842 „	78 „	Schwefels. von 66°
6 „	— „	Grauschwefel	4373 „	92 „	Glaubersalz
627 „	— „	Ofengalmei	395 „	97 „	Schwefeleisen
145 „	— „	zinkischer Flugstaub	— „	30 „	Selenschlamm.

Die obige Goldproduction ist die höchste, welche zeither am Unterharze erzielt worden, was seinen Grund hat theils in einem grösseren, der Vitriolisirung übergebenen Quantum Gold und Silber enthaltenden Kupfers, theils in einem höheren Goldgehalte des von Herzog Juliushütte und Frau Sophienhütte zur Goldscheidung gelieferten Blicksilbers, welches seit 3 Jahren von 0,25 auf 0,36 p. c. gestiegen ist. Auf das verschmolzene Erzquantum von 305151 Ctr. berechnet, ergiebt sich der Goldgehalt des Erzes zu $^1/_{3004802}$. Versuche, in einem 12 Fuss hohen zweiförmigen Ofen dreimal geröstete Kupfererze mit kieselsäurereichen Lautenthaler Raschetteofenschlacken zu schmelzen, führten wegen starker Eisensäurebildung zu nur 2—3 tägigen Campagnen; desgleichen führte ein Versuch, solche Erze mit bis 70 p. c. Mansfelder Rohschlacken in einem einförmigen Ofen durchzusetzen, zu keinem erwünschten Resultate. Zwar ging der Kupfergehalt der Schlacken herab, aber der Aufwand an Zeit und Brennmaterial ist so gross gewesen, dass er jenem Kupfergewinne gegenüber zu Schaden führte. Ausserdem sind die neuen Schlacken für den Oberharzer Bleihüttenbetrieb nicht mehr nutzbar. Bei dem hohen Eisenoxydgehalte der gerösteten Rammelsberger Kupfererze hat es sich bislang immer noch als das Vortheilhafteste erwiesen, dieselbe mit geringen kieseligen Zuschlägen in niedrigen Oefen zu verschmelzen, wobei allerdings eine kupferreichere basische Schlacke, aber doch in geringerer Menge erfolgt. Durch Einführung des nassen Weges (chlorirendes Rösten der in der Schwefelsäurefabrik abgerösteten Erze, Extrahiren des Kupfers und Fällen durch Eisen) hofft man zu einem grösseren Kupferausbringen zu gelangen. Versuche haben ergeben, dass bei 5,45 procentigen Erzen nur 0,25 p. c. Kupfer in den Rückständen verblieben. — Zwei neue Schwefelsäure-Kammersysteme sind für die melirten Erze (kiesige Bleierze) von Julius- u. Sophien-Hütte bestimmt, welche in achtzehn 8 Fuss hohen, oben 5 und unten 4 Fuss quadratischen Oefen, sowie in zwei eben so hohen, $17^1/_2$ Fuss langen, oben 5 und unten 4 Fuss weiten Schachtöfen geröstet werden. — Die Schwefelsäureconcentration in Bleipfannen über den Röstöfen bewährte sich nur bei Kupfererzen, nicht bei melirten Erzen, wegen deren geringerer Hitzeentwicklung. — Ein Hasenclever'scher Röstofen hat bislang hinsichtlich des Grades und der Zeitdauer der Abröstung noch nicht völlig befriedigt. Bisher hat man das Erzklein auf Thon- oder Eisenplatten unter dem Gewölbe der Kilns abgeröstet. — Von 236990 Ctr. verrösteten Erzen erfolgten in 1871 an 175868 Ct. 62 Pfd. Kammersäure von 50° B. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. 31. 156.)

Englische Patente. J. Hargreaves und F. Robinson, *Behandlung von Erzen.* Pyrite werden in Retorten bis zur Oxydation des Schwefels erhitzt, und die bleibenden Rückstände bei etwa 450° mit Chlor oder Salzsäuregas behandelt. Dieselben, *Schwefelsaures Natron.* Kochsalz wird mit schwefelreicher Kohle geschmolzen und während des Processes Wasserdampf zuströmen gelassen. E. Taylor, *Dünger*, Menschliche Excremente, Harn u. s. w. werden mit Zucker, Chlorkalk und Alaun gemengt, der Mischung Asche zugesetzt und das Ganze wird mit Schwefelsäure begossen. Man erhält so einen feucht-pulverigen Dünger. W. Lorberg, *Seife.* Dieselbe wird mit einer Lösung von Gluten in Aetzkali versetzt. W. Weldon, *Abscheidung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff.* Der Schwefelwasserstoff wird auf in Wasser suspendirtes Eisen- und Manganoxyd einwirken gelassen, und in das erhaltene Product Luft eingeführt, wodurch eine Mischung von metallischem Oxyd und freiem Schwefel entsteht. Dies wiederholt man, bis man eine an Schwefel reiche Mischung erhält, aus der man letzteren absondert. J. T. Way, *Darstellung von Kali- und Natronphosphat.* D. C. Knab, *Benutzung thierischer Abfälle.* Solche werden bei 80—100° mit Salzsäure von etwa 18° bis 22° Concentration behandelt. Das sich abscheidende Fett wird gesammelt, die bleibende salzsaure Lösung zu Dünger verarbeitet. E. J. W. Parnacott, *Consolidirung von Oelen.* A. Barclay, *Verwerthung der Hohofengase.* Patentinhaber benutzt jene Gase zum Vercoaken von Kohle. B. Panner, Fabrication von Phosphorsäure und Phosphor. Die Lösungen verschiedener Phosphate in Salzsäure oder Phosphorsäure werden mit Schwefel-, oder Oxal-, oder

Kieselsäure oder auch mit einer Mischung von allen dreien behandelt. J. H. JOHNSON (für J. E. A. B. de LANGBADE), *Verwerthung der Hohofengase.* Die Gase werden nach vorhergegangenem Waschen zum Erhitzen von Flammenöfen benutzt. J. H. JOHNSON, (für E. LECONTE), *Bierbrauen.* Dem Malz wird Mais- und Reisstärke zugesetzt. (Ber. Chem. Ges. **5.** 300.)

Ueber die Einrichtung und den Betrieb der Fabrik für aufgeschlossenen Guano der Herren Ohlendorff und Co. in Hamburg, von A. HIRSCHBERG. Die Fabrik liegt auf der von einem Canale durchschnittenen Elbinsel Steinwärder, deren Verbindung mit der Stadt durch ein den Tag über unausgesetzt hin und her gehendes kleines Dampfschiff vermittelt wird. Dieselbe ist meist von Arbeitern, Handwerkern und Victualienhändlern bewohnt, sonst mit Schiffswerften, unter denen das Trocken-Dock von GODDEFROY und deren Werft für den Bau eiserner Schiffe besonders bemerkenswerth, Spiritus- und Petroleum-Lagern und Fabriken bedeckt, von denen die von OHLENDORFF u. Co, das erste und grösste derartige Etablissement auf dem Continente, die erste Stelle einnimmt. Weitläufige, massive Gebäude beherbergen die grosse Fabrik, in der die zur Aufschliessung des Guano erforderliche Schwefelsäure erzeugt wird, und zwar wird dieselbe nach drei Systemen: aus sicilianischem Schwefel und aus Stückkies von der Ruhr und aus Norwegen gewonnen, während gegenwärtig das dritte in Anlage begriffen ist, nach welchem der beim Brechen des Kieses auf der Maschine abfallende Grus oder Schlich verarbeitet werden wird. Die Fabrik erzeugt täglich 500 Ctr. Säure, auf 66° B. berechnet, nur für eigenen Gebrauch, und ist auch diese Anlage wohl die grösste der Art auf dem Continente. Die Salpetersäure wird in einer Nebenabtheilung des Gebäudes aus Chili-Salpeter dargestellt. Durch ein System von durch Dampfkraft bewegten Reinigungsmaschinen, Mahlwerken, Durchschlägen und Sieben wird der rohe Guano von Steinen befreit und in den zur Aufschliessung erforderlichen pulverigen Zustand gebracht und erfolgt die Aufschliessung desselben in Bleikesseln. Das durch diese Operation wieder consistent gewordene Fabricat wird durch Paternosterwerke in einen Raum gefördert, wo dasselbe, durch Maschinen zerkleinert, ein System von Sieben zu passiren hat, aus denen dasselbe in der käuflichen Form hervorgeht und durch mit Dampf betriebene Schöpfwerke in die für diesen Zweck eigens gefertigten Säcke gelangt. Zwischen 2- und 300 gut gelohnte Arbeiter sind in der Fabrik in rühriger und ebenmässiger Haltung beschäftigt und leidet deren Gesundheit weder durch den unvermeidlichen Staub noch durch die ammoniakalischen Dünste, welche in der Fabrik und den Lagerräumen vorherrschen. Das ganze Etablissement steht unter der technisch-wissenschaftlichen Leitung des Dr. RUBE, früheren Lehrers an der Bergakademie in Freiberg, und hat derselbe auch ein mit allen Erfordernissen ausgestattetes chemisches Laboratorium zur Verfügung.

Das Grossartigste der Anlage sind aber die kolossalen Vorräthe an rohem und aufgeschlossenen Guano, welche in hallenartigen, mit englischem Theerfilze bedeckten, in Holzconstruction hergegestellten Räumen lagern. Hunderttausende von Centnern sind hier in Säcken symmetrisch aufgestapelt, eine jede Schiffsladung für sich. Das grösste, im Bau noch nicht vollendete, bei dem Besuche des Referenten aber schon fast bis zu einem Drittheile des Raumes belegte Lagerhaus, 470 F. lang und 350 F. tief, hat Raum für eine Million zweimalhundert fünfundzwanzig Tausend Sack, und waren dort in einer Höhe von 40 Fuss 56 Säcke übereinander geschichtet. Bei diesen enormen Vorräthen erscheint die Besorgniss, dass der Vorrath an brauchbarem Guano demnächst zu Ende gehen werde, vorläufig nicht gerechtfertigt, dagegen die Angabe, dass die Firma in einer Woche schon 75000 Pfd. Sterl. Fracht für Guano gezahlt habe, wohl glaublich. Zu der Zeit, als Referent die Fabrik besuchte, löschten drei für dieselbe mit Guano beladene Dreimaster ihre Fracht.

Die Fabrik schliesst jetzt Ballestos-Guano auf und ist bei der Güte desselben in den Stand gesetzt, die Garantie für Stickstoff auf 9 bis 10 p. c. zu erhöhen. Nachdem im vergangenen Herbste die Guano-Vorräthe der Chinchas-Inseln zur Neige gingen, begann man die Guanape- und Ballestos-Inseln anzubrechen und den Ertrag nach Europa zu bringen; die letzten Reste des Chincha-Guano, sowie die Decke des Guano von Guanape und Ballestos hielten aber weniger Stickstoff, ausserdem waren sie mit variablen Mengen von Steinen und Sand gemengt, so dass die Fabrik in ihrem Circular vom 22. Januar die Garantie des Stickstoffes auf 8 p. c. zu reduciren gezwungen war. Als man aber weiter in die Guanolager eindrang, wurde der Guano immer besser und im September konnte die Garantie wieder auf 9—10 p. c. erhöht werden, eine Garantie, welche die Fabrik nicht nur eingehalten hat, sondern es wird von derselben meistens Waare mit über 10 p. c. Stickstoff abgesetzt.

Schliesslich sei noch auf ein eigenthümliches Zusammentreffen hingewiesen, dass in derselben Stadt Hamburg, aus welcher Jahr aus, Jahr ein Millionen Centner Auswurfsstoffe durch Canalisation in die Elbe gelangen, deren das Fahrwasser derselben verflachende Sinkstoffe fortwährend durch kostspielige Dampfbaggerei aus demselben entfernt werden müssen, dass in derselben Stadt der Stickstoff, welcher derselben aus weiten Fernen überseeisch zugeführt worden, für die Landwirthschaft des europäischen Continentes nutzbar gemacht wird. Der Baggerschlamm aus der Elbe wird auf den verschiedenen Elbinseln niedergelegt und dort zwar einen fruchtbaren Vegetationsboden, aber daneben einen Herd von verderblichen Einwirkungen auf menschliche Wohnungen bilden. (Arch. Pharm. **200.** 47.)

Ueber die Ransome'sche Masse zu künstlichen Steinen und über einen Marmorkitt, von A. Hirschberg. Ransome hat bekanntlich die früher von ihm angegebene Masse zu künstlichen Steinen neuerlich durch eine Mischung von Portlandcäment, Kreide, Sand, etwas Kieselerde (Infusorienerde, Kieselguhr) und kiesels. Natron (Wasserglas) ersetzt (C.-Bl. 1871. 336), und diese Mischung entspricht in der That den Anforderungen, welche man an derartige Mischungen stellen kann. R. hat über das relative Mengenverhältniss der Stoffe nichts angegeben; es erschien aber von Interesse, dasselbe kennen zu lernen und die Widerstandsfähigkeit dieser künstlichen Steine gegen die Einflüsse der Witterung durch Versuche zu ermitteln. Zu diesen Zwecken wurden die vorgenannten Stoffe in nachstehenden drei Verhältnissen gemischt und mit Natronwasserglas zu einem dickflüssigen Breie angemacht:

	Nr. 1.	Nr. 2.	Nr. 3.
Cäment	12 Th.	6 Th	9 Th.
Schlämmkreide	6 „	12 „	6 „
Feiner Sand	6 „	6 „	6 „
Kieselguhr (von Altenschlirf am Vogelsberge)	1 „	1 „	1 „

Die Erhärtung aller drei Mischungen erfolgte in verhältnissmässig kurzer Zeit; Nr. 2 zeigte die grösste Härte, Nr. 3 das gröbste Korn. Die drei Proben wurden vom Mai v. J. ab mehrere Monate lang den Einwirkungen der Witterung ausgesetzt u. haben dadurch an Härte zugenommen, während ihre Oberfläche durch ausgeschiedene Kieselsäure eine weissliche Farbe angenommen hat. Diese Mischungen dürften sich hiernach besonders zu Ornamenten, welche im Freien zu dauern haben, empfehlen, und bei der Billigkeit des Materiales und der leichten Formbarkeit der Masse einer vielfachen Anwendung werth sind. Zu ermitteln bleibt, mit welcher Substanz die Formen zu isoliren sind, damit sie die harte Masse leicht los lassen. Die oben angegebene Mischung Nr. 1 eignet sich auch zum Kitten von Marmor (und Alabaster). Von einem grobkörnigen Marmorstücke wurde mittels eines Meisels ein unregelmässiges Stück abgesprengt, die Bruchflächen sorgfältig mit dieser Mischung bestrichen, die Stücke genau aufeinander gepasst und der Ruhe überlassen, auch die äussere Naht mit dem Kitte ausgestrichen. Nach 24 Stunden hatte eine vollständige Erhärtung des Kittes und eine feste Vereinigung der Marmorstücke stattgefunden, während Wasserglas allein wirkungslos geblieben war. Zur Erhärtung des Kittes ist künstliche Wärme nicht erforderlich. Derselbe kann nach Bedürfniss gefärbt werden, und jede der gegenwärtig an vielen Orten vorkommenden Infusorienerden kann die zu den erwähnten Versuchen verwendete ersetzen. (Polyt. C.-Bl. 26. 477.)

Verfahren, Tuch und andere Stoffe wasserdicht zu machen und vor Motten zu schützen. Um Tuch und andere Stoffe wasserdicht zu machen und zugleich vor Zerstörung durch Motten zu schützen, kann man sich des folgenden Verfahrens bedienen. 10 Pfd. Alaun und 10 Pfd. Bleizucker werden in der nöthigen Menge warmen Wassers aufgelöst und die Mischung stehen gelassen, bis der Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd sich gesetzt hat. Die klare Flüssigkeit, welche nunmehr essigsaure Thonerde enthält, wird abgegossen und mit 500 Maas Wasser vermischt, in welches aufgelöste Hausenblase eingerührt wird. Die zum Wasserdichtmachen bestimmten Gegenstände werden in diese Mischung getaucht und bleiben darin 12 Stunden, bis sie sich gesättigt haben, worauf man sie trocknen lässt und ihnen durch Pressen oder auf andere Weise beliebig eine Appretur giebt. Die auf diese Weise wasserdicht gemachten Stoffe werden von Insecten nicht angegriffen, und aus so behandelten Tuchen gefertigte Kleider stören die Ausdünstung des Körpers nicht. (Reimann's Färb.-Ztg. 1872. Nr. 8.)

Berechnung der Temperatur in der Verbrennungszone des Eisenhohofens, von Tunner. Bell, Åkerman u. A. nehmen bei ihren Berechnungen an, dass sich im untersten Hohofentheile nur Kohlenoxydgas bilde und gar keine Kohlensäure vorhanden sei, weil die im ersten Momente gebildete Kohlensäure durch die umgebende weissglühende Kohle sogleich und vollständig in Kohlenoxydgas übergeführt werde. Schinz geht dagegen bei seinen Rechnungen davon aus, dass Kohlensäure und Kohlenoxydgas zu gleichen Theilen gebildet werden. Nach Tunner giebt es indess weder im Hohofen noch im Cupoloofen einen Querschnitt, in welchem nur allein Kohlenoxyd oder blos Kohlensäure zu treffen wäre, sondern es sind beide Gase, abhängig von verschiedenen Umständen, in sehr variirenden Verhältnissen vorhanden, und nach Ausweis von Gasanalysen vermehrt sich im Allgemeinen die Menge der Kohlensäure nach oben hin in Folge der beginnenden Reduction der Eisenerze. Wegen dieses schwankenden Verhältnisses zwischen Kohlensäure u. Kohlenoxydgas im Gestelle des Hohofens ist eine genaue Berechnung der darin herrschenden Temperatur ganz unmöglich und es kann einer solchen Berechnung nur insofern eine Berechtigung zuerkannt werden, als dieselbe sich auf die im ganzen Schachtraume producirte Temperatur, sowie auf eine verlässliche Bestimmung der Gichtgase und des aus der Beschickung und dem Brennmateriale entwickelten Antheiles derselben gründet. Nicht zu übersehen ist dabei, was Bell in seiner Arbeit (d. Bl. 1870. S. 378) über den Hohofen vernachlässigt, dagegen Åkerman (d. Bl. S. 98) berücksichtigt hat, dass bei Reduction der Kohlensäure durch Kohle zu Kohlenoxyd auf die Vergasung des Kohlenstoffes Wärme verwendet wird. Bell u. Åkerman constatiren die Beobachtungen Tunner's,

dass die Reduction des oxydirten Eisens erst vor der unmittelbaren Nähe der Formen ihren Abschluss findet. Während Bell annimmt, dass die ganze Menge der aus dem Zuschlagskalksteine entwickelten Kohlensäure erst bei einer Temperatur austritt, in welcher dieselbe von der umgebenden Kohle in Kohlenoxydgas umgewandelt wird, vernachlässigt Åkermann diesen Einfluss mit der Behauptung, dass nicht zu constatiren sei, wie viel von dieser Kohlensäure in Kohlenoxyd übergehe. Tunner entscheidet sich in dieser Beziehung für Bell's Verfahren, weil dasselbe mehr Detaileinsicht gewährt und ohne Zweifel der grösste Theil dieser Kohlensäure in Kohlenoxydgas übergeführt wird, wie Versuche mit Spatheisenstein, der seine Kohlensäure in etwas niedrigerer Temperatur als Kalk verliert, ergeben haben. Während Bell die zur Reduction des Siliciums erforderliche Wärme ganz vernachlässigt hat, ist dieselbe von Åkermann in Rücksicht gezogen worden; hinsichtlich des Wärmebedarfes zur Zerlegung des mit dem Winde eingeführten Wassergases hat denselben Åkermann gleich bei der Wärmeerzeugung durch die Verbrennung der Kohle mit dem Winde in Abzug gebracht, Bell denselben aber, was mehr Einsicht gewährt, als selbstständige Ausgabepost hingestellt, wodurch der nachtheilige Einfluss des feuchten Windes mehr augenfällig gemacht wird. Als mehr oder weniger fragliche Grössen erscheinen die mit den Gichtgasen abgeführte Wärme, der Wärmeverlust durch Abkühlung der Seitenwände und des Bodens, des Vorherdes, Tümpels und der Formen. Aus alle Dem geht hervor, dass die Wärmeberechnungen derzeit noch nicht mit Genauigkeit durchzuführen sind. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **31.** 174.)

Bemerkungen über Amylnitrit, von John M. Maisch. Das von B. W. Richardson zuerst als Medicament empfohlene Amylnitrit hat in England und Amerika als ein die Reizbarkeit der Nerven herabstimmendes Mittel Eingang gefunden. Nach den Untersuchungen von Umney sind jedoch die im englischen Handel vorkommenden Arten von dieser Substanz so unrein, dass darauf durchaus kein Verlass ist. Das von Umney empfohlene Darstellungsverfahren, Einleiten von Untersalpetersäure in Amylalkohol, hält Maisch für ein unnöthig weitläufiges, weil, wie bereits Rieckher nachgewiesen, dabei fractionirte Destillation nicht umgangen werden kann. Zweckmässiger ist das Verfahren von Balard (Erwärmen von Fuselöl mit Salpetersäure), wenn man dabei die Angaben Hoffmann's im Auge behält, dass dabei auch Amylnitrat, Aethyl, Amyläther, Amylaldehyd und Cyanwasserstoffsäure entstehen. Von den drei letzten Verbindungen wird die Cyanwasserstoffsäure leicht durch Behandeln des Destillates mit einem Alkali entfernt, das auch die etwa noch vorhandene Salpetersäure und salpetrige Säure beseitigt. Es ist zweckmässiger, nur rectificirten Amylalkohol zu benutzen, weil die Trennung des Aethylalkoholes von Amylalkohol leichter ist als die der nach Einwirkung der Salpetersäure entstandenen Producte. Die Reinigung geschieht am Besten nach der Methode von Hirsch mit Anwendung von Kochsalzlösung und Destillation mit Wasser. Man bringt den gereinigten Amylalkohol mit etwa dem gleichen Gewichte Salpetersäure in eine geräumige Glasretorte, erwärmt mässig und allmälig stärker; sobald sich die Hitze dem Siedepunkte nähert, wird das Feuer entfernt, worauf man die Reaction sich vollenden lässt. Zu rasches Erwärmen bedingt Ueberschäumen. Sobald der in den Tubulus eingeschobene Thermometer über 100° zeigt, wird die Vorlage gewechselt, weil, wie der Geruch zeigt, das Destillat dann mit mehr Aethyl-Amyläther und Amylnitrat gemengt ist. Das unter 100° erhaltene Destillat wird mit einer wässrigen Lösung von kaustischem oder kohlensaurem Kalk geschüttelt und nach Abtrennung das ölige Liquidum aufs Neue in einer reinen Retorte langsam erhitzt, wobei das zuerst Uebergehende den Amylaldehyd enthält. Ist die Temperatur auf 36° gestiegen, so wird die Vorlage entfernt und das zwischen 96 und 100° Uebergehende als Amylnitrit gesammelt. (Pharm. Centralh. **13.** 179.)

Guajakharz und Jodreaction, nach Hager. Bei der Untersuchung des Wundersaftes, eines in Berlin von einem gewissen Zeidler verkauften Geheimmittels, welches sich als ein Gemisch von verdünntem Zuckersyrup mit ammoniakalischer Guajakholztinktur erwies, prüfte Vf. auch auf einen Jodgehalt, indem er einfach dies Gemisch mit Chloroform und dann mit Eisenchlorid versetzte und sanft umschüttelte. Im Verlaufe von 10 Min. schied sich das Chloroform mit violetdunkelblauer Farbe ab. Bei näherer Prüfung erwies sich das Gemisch aber frei von Jod. Dieser Umstand verleitete den Vf., die Gegenwart von Guajak anzunehmen und er erhielt auch je nach der Menge und Verdünnung des Gemisches und des Eisenchloridzusatzes bald ein mehr blaues, bald ein mehr grünblau, blaugrün und grün gefärbtes Chloroform. Gegenversuche mit Guajakharzlösung und Guajakholzauszügen ergaben dieselben Resultate. Es folgt daraus, dass der blaue und blaugrüne Farbstoff, welcher durch Einwirkung des Eisenchlorides auf Guajakharz entsteht, von Chloroform aufgenommen wird u. leicht mit der ähnlichen Reaction auf Jod verwechselt werden kann. Die Reaction des Guajakharzes unterscheidet sich dadurch, dass das Chloroform je nach der Intensität der Färbung in einigen Stunden oder später blasser oder farblos wird. Andererseits ist dieses Verfahren auf die Prüfung der Gegenwart von Guajakharz in trüben Mischungen sehr gut anwendbar. (Pharm. Centralh. **13.** 166.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No. 23. **Chemisches Central-Blatt.** 2. Juni 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

E. Budde, Ueber einige Folgerungen aus der heutigen *Lehre vom Kosmos.* (Pogg. Ann. **145.** 463.)

Stefan, Ueber die *dynamische Theorie der Diffusion der Gase.* Die Geschwindigkeit, mit der sich verschiedenartige Gase mischen, ist durch den Diffusionscoëfficienten bestimmt, welcher für jede Gascombination eine eigene, von der Natur der in einander diffundirenden Gase abhängige Constante ist. In der der Wiener Akademie vorgelegten Abhandlung wird gezeigt, dass sich die Diffusionscoëfficienten aus den Coëfficienten der inneren Reibung der einfachen Gase vorausberechnen lassen unter der Annahme, die Gasmoleküle verhalten sich in Bezug auf ihre Wechselwirkung gegen einander so, wie elastische Kugeln. Die berechneten Werthe stehen in genügender Uebereinstimmung mit den experimentell gefundenen, es ist damit ein neuer Beweis für die Brauchbarkeit der Hypothese der elastischen Kugeln gewonnen. Sie wird dahin gedeutet, dass die Atome der Moleküle von einer gemeinsamen Sphäre verdichteten Aethers umschlossen sind, welche mit den Atomen zusammen als das Molekül zu betrachten ist. Die aus dieser Vorstellung gezogene Folgerung, dass Gase, in denen der mittlere Weg eines Moleküls von einem bis zum nächsten Zusammenstosse kleiner ist, das Licht stärker brechen müssen, findet in den vorhandenen Daten ihre Bestätigung. (Wien. Anz. 1872. 77.)

P. Recknagel, Ueber das *physikalische Verhalten der Kohlensäure.* (Poggend. Ann. **145.** 469.)

W. Sellmeier, Ueber die *durch Aetherschwingungen erregten Mitschwingungen der Körpertheilchen* und deren Rückwirkung auf die ersteren, besonders zur Erklärung der Dispersion und ihrer Anomalien. (Pogg. Ann. **145.** 399.)

A. Toepler, Vorläufige Bemerkung über eine *verallgemeinerte Zerlegung der schwingenden Bewegungen in periodische Componenten.* (Wien. Anz. 1872. 64.)

G. Wiedemann und **R. Rühlmann**, Ueber den *Durchgang der Elektricität durch Gase.* (Pogg. Ann. **145.** 364; C.-Bl. 1871. 241.)

A. F. Sundell, Untersuchungen über *elektrische Disjunctionsströme.* (Poggend. Ann. **145.** 422.)

H. Burkhart-Jezler, Die *Abendlichter* an der östlichen Küste Südamerika's. (Pogg. Ann. **145.** 337; C.-Bl. 1871. 241.)

3. Anorganische Chemie.

G. Gustavson, Ueber die *Zersetzung des Phosphorsäureanhydrids durch Vierfach-Chlorkohlenstoff.* (Ztschr. Chem. [N. F.] **7.** 615; C.-Bl. 1872. 178.)

G. Krebs giebt den Rath, beim *Ausathmen in Kalkwasser* erst tief Athem zu holen und dann beim Ausblasen die Nase zuzuhalten, worauf man schon bei einmaligem vollständigen Ausathmen einen starken weissen Niederschlag erhält. (Pogg. Ann. **145.** 495.)

L. Gruner, Ueber das *Zerfallen des Kohlenoxydgases* bei seiner gleichzeitigen Einwirkung auf Eisen und dessen Oxyde. (Oesterr. Zeitschr. **20**. 162; C.-Bl. 1871. 524.)

H. Lawrow, Ueber *krystallisirtes Platinchlorid.* Die Formel des krystallisirten wässrigen Platinchlorids scheint nicht definitiv festgestellt zu sein. Nach MATHER (GMELIN's Chem. **3**. 732) kommt demselben die Formel $PtCl_4 + 10H_2O$ zu, nach einer neueren Analyse von BOEDEKER („Die Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung") aber $PtCl_4 + 8H_2O$. Eine wässrige Platinchloridlösung gab beim Stehen im Exsiccator bald grosse, prismatische, braune Krystalle. Dieselben erwiesen sich den Analysen von **Protopopow** zu Folge als aus $PtCl_4 + 10H_2O$ zusammengesetzt. Es ist merkwürdig, dass trotz des grossen Wassergehaltes die Krystalle an der Luft sehr bald zerfliessen. (Ztschr. Chem. [N. F.] **7**. 615.)

4. Organische Chemie.

E. Wroblewsky, Zur *Structur der Dibromtoluole.* Vf. hat früher (C.-Bl. 1871. 423) die Ansicht ausgesprochen, dass, wenn die NH_2-Gruppe aus dem Dibromtoluidin entfernt wird, man ein Dibromtoluol von der Structur 1, 2, 6 erhält, da das erste Atom Brom sich an der Orthostelle befindet. Gegenwärtig hat Vf. Gelegenheit gehabt, diese Ansicht durch den Versuch zu bestätigen. Für das aus dibromirtem Paratoluidin erhaltene Dibromtoluol sind drei Structurformeln möglich: 1, 2, 3; 1, 2, 5 und 1, 2, 6, da das erste Brom die Orthostelle einnimmt, wie Vf. früher bewiesen hat. Aus dem Orthobrommetatoluidin bereitete Vf. mittels des Perbromides o-m Dibromtoluol, das entweder 1, 2, 3 oder 1, 2, 5 sein muss. Neuerdings erhielt er ein anderes Orthometabromtoluol aus dem Metabromorthotoluidin durch das Perbromid. Vf. theilte ferner (C.-Bl. 1871. 568) mit, dass beim Bromiren des Orthotoluidins beide Bromatome die Metastellen einnehmen. Indem er mit 2 At. Brom auf Orthoacettoluid einwirkte, erhielt er Metabrom-Orthoacettoluid (bei dieser Reaction bildet sich auch Dibromtoluidin), welches bei der Behandlung mit Aetzkali Bromtoluidin giebt. — *Metabromorthotoluidin*, $C_7H_6Br_m(NH_2)_o$, ist eine bei 240° siedende Flüssigkeit, deren Geruch sehr dem Toluidin ähnlich ist. Das *Salpetersalz* krystallisirt in kleinen, wenig löslichen, prismatischen röthlichen Krystallen. Wenn man dieses Salz nach GRIESS in die Diazoverbindung verwandelt und mit absolutem Alkohol zersetzt, so erhält man Dibromtoluol. Das *Dibromtoluol*, $C_7H_6Br_oBr_m$, krystallisirt in Nadeln, die bei 42,5° schmelzen und bei 249° sieden. Es ist identisch mit dem Dibromtoluol, welches durch Entfernung der Amidogruppe aus dem dibromirten Metatoluidin erhalten ist. Folglich ist es isomer mit Ortho-, Meta- und Orthobrommetatoluidin. Da die Formeln 1, 2, 3 und 1, 2, 5 zweien isomeren Verbindungen entsprechen, so bleibt für das Dibromtoluol aus dibromirtem Paratoluidin nur die einzig mögliche Form 1, 2, 6. *Metabromtoluol.* Wurde aus dem Metabromtoluidin nach der Griess'schen Methode erhalten. Die Verwandlung des Metatoluidins in Diazotoluidin muss in kleinen Mengen vorgenommen werden, da eine sehr heftige Reaction stattfindet. Das flüssige Perbromid giebt bei der Zerlegung mit Alkohol Metabromtoluol. Die Ausbeute ist sehr gering, man erhält kaum 10 p. c. *Metabromtoluol*, $C_7H_7Br_m$, ist eine noch nicht bei —20° erstarrende Flüssigkeit, siedet bei 182—183°. Ihr spec. Gew. bei 18° ist 1,401. Wenn man es mit Chromsäurelösung oxydirt, so verwandelt es sich leicht in ein Harz, aus welchem sich keine Säure ausziehen lässt. Beim Bromiren giebt es ein flüssiges Dibromtoluol. Vf. hatte nur wenig Substanz und konnte daher nicht entscheiden, welche isomere Form hier erhalten wird. Allein daraus kann man schliessen, dass sich hier nicht 1, 3, 4, sondern irgend ein anderes Dibromtoluol bildet, da 1, 3, 4 fest ist und bei 108° schmilzt. Beim Nitriren des Metanitrotoluols, wie BEILSTEIN und KUHLBERG gezeigt haben, bildet sich ein Dinitrotoluol 1, 3, 4. Augenfällig geht das Brom bei der zweiten Substitution nicht an dieselbe Stelle, wie die Nitrogruppe. Chlor wirkt ebenso anders auf Toluol, wie das schon früher bewiesen wurde, und daher kann man schliessen, dass die Haloide bei der zweiten Substitution verschieden auf das Toluol wirken. (Ztschr. Chem. [N. F.] **7**. 609.)

F. Beilstein und **A. Kuhlberg**, Ueber *Meta-Nitrozimmtsäure* und *Meta-Nitrobenzoësäure.* Beim Nitriren der Zimmtsäure entstehen zwei isomere Nitrosäuren, von denen die in Alkohol schwer lösliche Modification leicht rein erhalten werden kann und der Parareihe angehört (C.-Bl. 1872. 115). 1. *Metanitrozimmtsäure*, $C_9H_7(NO_2)O_2$. Die in Alkohol leichter löslichen Antheile der Nitrozimmtsäure werden durch Alkohol und Salzsäure in die Aethyläther übergeführt und letztere mit kleinen Mengen kalten Alkohols oder Aether behandelt. Man verdunstet die Lösungen und behandelt den Rückstand in gleicher Weise. Der Aethyläther der p-Nitrozimmtsäure ist bedeutend schwerer löslich in Alkohol oder Aether als derjenige der Metasäure. Auch krystallisirt ersterer leicht, während der Aether der Metasäure beim Verdunsten seiner Lösungen zunächst sich ölig ausscheidet. Aus dem reinen Aether gewinnt man durch Verseifen die freie Säure. Sie ist in Wasser unlöslich, löst sich schwer in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, sublimirt zwischen Uhrgläsern nur zum Theil unzersetzt. Schmelzpunkt 232°. *Barytsalz* krystallisirt mit $4H_2O$ in hellgelben mikroskopischen Nadeln, löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser; das Krystallwasser entweicht fast ganz im Exsiccator. *Kalksalz* krystallisirt mit $2H_2O$ in hellgelben

Nadeln. In kochendem Wasser etwas leichter löslich als das Barytsalz. Das Krystallwasser entweicht erst in höherer Temperatur. *Bleisalz* ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich. Es krystallisirt aus letzterem in mikroskopischen Nadeln. *Aethyläther* scheidet sich aus seinen warmen Lösungen als ein langsam erstarrendes Oel aus. krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in langen dünnen Nadeln. Er ist in Alkohol, Aether, Benzol oder Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Schmelzp. 42°. *Methyläther* krystallisirt aus der wässrigen Lösung in kleinen Nadeln, schwer löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in siedendem Alkohol. Schmelzp. 72—73°. — 2. *Metanitrobenzoësäure.* Die m-Nitrozimmtsäure wird von einem Chromsäuregemische sehr lebhaft oxydirt. Da das Oxydationsproduct m-Nitrobenzoësäure, erheblich leichter löslich ist als p-Nitrobenzoësäure, so verwendet man zur Oxydation die rohe m-Nitrozimmtsäure. Wendet man ein Gemisch von $K_2Cr_2O_7$ + H_2SO_4, welches mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist, an, so bleibt die meiste m-Nitrobenzoësäure gelöst und wird aus der filtrirten Lösung durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Die abfiltrirte p-Nitrobenzoësäure löst man in kochender Sodalösung, verdünnt, filtrirt und fällt mit Salzsäure. Aus dem Filtrate kann durch Aether noch etwas m-Nitrobenzoësäure gewonnen werden. Diese krystallisirt aus Wasser in kleinen weissen Nadeln. Sie ist in kaltem Alkohol und Aether sehr leicht löslich, aber auch in kaltem Wasser ist sie viel löslicher als ihre beiden Isomeren. 100 Thle. H_2O lösen bei 16,5° 0,61 Thle. Säure, während bei derselben Temperatur von der Ortho-Nitrobenzoësäure nur 0,235 Thle. gelöst werden. Sie schmilzt bei 141°, d. h. bei genau derselben Temperatur wie o-Nitrobenzoësäure. Von letzterer unterscheidet sie sich aber sehr wesentlich durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser, sowie durch die grössere Löslichkeit ihres Baryt- und Zinksalzes. *Barytsalz* bildet mit $3H_2O$ strahlenförmige Krystallgruppen. *Kalksalz* mit $2H_2O$ kleine feine Krystallnadeln; in Wasser noch löslicher als das Barytsalz. *Bleisalz* mit H_2O weisse glänzende Säulchen, in kaltem Wasser schwer löslich. *Zinksalz*, allmälig krystallinisch erstarrender Syrup. In Wasser äusserst leicht löslich. *Aethyläther*, Schmelzp. 30°. *Amid* krystallisirt in kurzen Nadeln. 3. *Anthranilsäure* und *Salicylsäure.* Die Meta-Nitrobenzoësäure wird durch Zinn und Salzsäure leicht reducirt. Aus dem Reductionsproducte wurde das schwefelsaure Salz dargestellt und analysirt. Es hatte genau die von Hübner und Petermann (Ann. Chem. Pharm. 149. 138) angegebene Zusammensetzung und Eigenschaften der *schwefels. Anthranilsäure.* Das daraus dargestellte Baryt- und Kupfersalz und die freie Säure stimmen völlig mit den Angaben H. und P.'s überein. Es wurde endlich die Amidosäure in die Oxysäure übergeführt und hierbei die so sehr charakteristische *Salicylsäure* erhalten. Diese Versuche lassen keinen Zweifel mehr übrig über die Natur dieser dritten Nitrobenzoësäure. — 4. *α-Nitrotoluylsäure.* Radziszewsky erhielt durch Nitriren der α-Toluylsäure zwei isomere Säuren, von denen die eine durch Oxydation in p-Nitrobenzoësäure, die andere in Orthonitrobenzoësäure überging (C.-Bl. 1869. 929 und C.-Bl. 1870. 485), ohne indess seine letztere Angabe durch Untersuchung von Derivaten zu bestätigen. N. Pirogow hat auf Veranlassung der Vff. R's. Versuche wiederholt und sich überzeugt, dass die zweite Nitro-α-Toluylsäure beim Oxydiren Metanitrobenzoësäure liefert. Sie wurde in Anthranil- und Salicylsäure übergeführt. — 5. *Indol.* Baeyer und Emmerling (C.-Bl. 1872. 42) erhielten durch Erhitzen von Nitrozimmtsäure, welche sie als zur Parareihe gehörig erkannten, mit Eisenfeile und Kali Indol, bekanntlich ein Metakörper. Als die Vff. B. und E's. Versuche mit m-Nitrozimmtsäure wiederholten, konnten sie leicht die Bildung von Indol nachweisen. Mit reiner p-Nitrozimmtsäure wurde aber keine Spur Indol erhalten. Augenscheinlich war daher die von B. und E. benutzte Nitrozimmtsäure noch mit der Metasäure vermengt. Die Erfahrungen am Toluol, der Zimmtsäure und α-Toluylsäure beweisen also ganz allgemein, dass, wenn beim Nitriren eines aromatischen Körpers ein Para-Derivat entsteht, stets auch ein Metaderivat zugleich gebildet wird. (Ztschr. Chem. [N. F.] 7. 616.)

N. Menschutkin, Ueber *Amide* und *Anilide der Bernsteinsäure.* (Ztschr. Chem. [N. F.] 7. 610; C.-Bl. 1872. 179.)

W. Lossen und **P. Schifferdecker**, Ueber *Isuretin.* Lossen hat bereits früher (C.-Bl. 1869. 354) mitgetheilt, dass das Hydroxylamin mit Cyanwasserstoff eine dem Harnstoff isomere, wohl charakterisirte Salze bildende Base giebt. Diese nennen die Vff. deshalb *Isuretin*, N_2CH_4O. Es krystallisirt beim Erkalten der warm gesättigten alkoholischen Lösung in Prismen, die häufig dem Harnstoffe sehr ähnlich aussehen; bei freiwilligem Verdunsten der Lösungen werden besser ausgebildete Krystalle erhalten, die keine Aehnlichkeit mit dem Harnstoffe haben. Es löst sich sehr leicht in Wasser, schwierig in kaltem, leichter in warmem absoluten Alkohol, wenig in Aether, nicht in Benzol. Es reagirt stark alkalisch, schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 104—105° u. zersetzt sich bei weiterem Erhitzen äusserst stürmisch. Seine Lösungen geben mit Kupfersulphat einen schmutziggrünen, mit Bleinitrat einen weissen, mit Quecksilberchlorid einen Anfangs voluminösen und gelblichweissen, später dichter und dunkelgelb werdenden Niederschlag. Mit Silberlösung entsteht keine Fällung, beim Erwärmen wird aber reducirtes Silber ausgeschieden. Mit Eisenchlorid entsteht eine dunkelrothbraune bis braune Färbung, die durch Zusatz von Salzsäure verschwindet. Von Salzen wurden dargestellt: das *salzsaure I.*, $N_2CH_4O.HCl$, zerfliessliche

rhombische Tafeln, bei 60° schmelzend; das *schwefelsaure I.*, $(N_2CH_4O)_2.SO_4H_2$, leicht lösliche Nadeln; das *saure oxalsaure I.*, $N_2CH_4O.C_2O_4H_2$, flache, stumpf zugespitzte Prismen; das *pikrinsaure I.*, $N_2CH_4O.C_6H_3(NO_2)_3O$, gelbe Prismen, leicht in Wasser, noch leichter in Alkohol löslich. — Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich das Isuretin sehr lebhaft. Permanente Gase werden dabei nur in geringen Mengen gebildet; es sublimirt sehr viel kohlens. Ammoniak und es bleibt ein Rückstand, der hauptsächlich aus einer gelblichen amorphen, in Wasser kaum löslichen Substanz besteht. Nachdem derselbe mit kaltem Wasser gewaschen war, wurde er mit viel Wasser ausgekocht; dasselbe löst geringe Mengen auf, die sich beim Erkalten als amorpher, der gefällten Thonerde ähnlicher, im Verhältnisse zu seinem Gewichte äusserst voluminöser Niederschlag wieder ausscheiden. Abfiltrirt und getrocknet schwindet dasselbe zu einer gelblichen amorphen, leicht zerreiblichen Masse zusammen. Diese hat, bei 110° getrocknet, die Zusammensetzung des *Amelids*, $N_9C_6H_9O_3$, und stimmt auch sonst, so weit sie zu untersuchen war, im Wesentlichen mit dessen Eigenschaften überein; sie ist löslich in Natronlauge, löslich in Salzsäure, und aus der letzteren Lösung fällbar durch Kaliumcarbonat. — Dampft man eine wässrige Isuretinlösung bei Wasserbadtemperatur ein, so wird die Base zersetzt. Es entwickelt sich Stickstoff, Ammoniak und Kohlensäure. Aus der abgedampften Lösung scheiden sich verschiedene, schwerer oder leichter in Wasser oder Alkohol lösliche Körper aus. Darunter wurden *Harnstoff* und *Biuret* nachgewiesen. — Eine rationelle Formel des Isuretins wollen die Vff. nicht aufstellen. Man kann die lebhafte Zersetzung desselben in höherer Temperatur, sowie die Fähigkeit, Eisenchlorid zu färben und Silberlösung zu reduciren, dahin deuten, dass das Isuretin noch ein Hydroxylaminderivat ist. Nimmt man dies an, so können die Structurformeln

$$C\begin{cases}NH\\NH.OH\\H\end{cases} \text{ und } C\begin{cases}NH\\O—NH_2\\H\end{cases}$$

wohl zumeist in Betracht kommen.

(Ztschr. Chem. [N. F.] 7. 594.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

E. Lommel, Zur Frage über *die Wirkung des farbigen Lichtes* auf die Assimilationsthätigkeit der Pflanzen. (Pogg. Ann. **145**. 442.)

Pellucci hat durch neue Versuche dargethan, dass das unter Wasser durch verschiedene Pflanzen im Sonnenlichte entwickelte Sauerstoffgas auf Jodkaliumkleister nicht wie Ozon wirkt. (Gazz. Chim. Ital. 1871. 687; Ber. Chem. Ges. **5**. 289.)

Brücke hat der Wiener Akademie Studien über die *Kohlehydrate* und die Art, wie sie verdaut und aufgesaugt werden, überreicht. Nr. I beschäftigt sich mit *Stärke*, *Dextrin* u. *Glykogen*. Brücke unterscheidet als *Erythrodextrin* das Dextrin, welches sich mit Jod roth färbt, und als *Achroodextrin* das, welches sich mit Jod nicht färbt (O. Nasse's Dextrinogen). Diastase verwandelt das Erythrodextrin wie die Stärke, hat aber auf das Achroodextrin wenig oder gar keine (Musculus) Wirkung. Wenn die Granulose des Stärkemehles durch ein Ferment umgewandelt ist, so besteht der Rest, den Vf. als Erythramylum bezeichnet, aus Naegeli's Cellulose und einer sich mit Jod roth färbenden Substanz, die schon im frischen rohen Stärkekorne vorhanden ist und hier nur durch die Granulose und deren Jodreaction verdeckt wird. Sie hat eine grössere Verwandtschaft zum Jod als die Granulose, sowohl die gelöste als die ungelöste, das Dextrin aber, wie schon durch Naegeli u. O. Nasse bekannt ist, eine geringere. — Nr. II beschäftigt sich mit der Verdauung der gekochten Stärke und zwar zunächst mit der Magenverdauung und der Wirkung des Pankreassaftes. Der Speichel leitet die Verdauung des Kleisters allerdings ein, aber bald wird, namentlich beim Hunde, seine Wirkung durch die Zunahme des Mageninhaltes an Säure beschränkt, und später wird der grossen Masse nach die Umsetzung der Stärke im Magen nicht durch ihn hervorgebracht, sondern durch den Gährungsprocess, dessen Resultat die im Magen gebildete Milchsäure ist. Der Kleister wird übrigens im Hundemagen nie der ganzen Masse nach bis zum Verschwinden der Jodreaction umgewandelt. Nur die blaue Reaction der Granulose kann verschwinden, die rothe des Erythrodextrins und des Erythramylums, oder richtiger des einen der Bestandtheile des Erythramylums, ist stets an den letzten Resten des Mageninhaltes noch wahrnehmbar. Sie verschwindet erst im Dünndarme unter der Einwirkung des Pankreassaftes, der die sich mit Jod blau oder roth färbenden Bestandtheile des Chymus ähnlich wie die Diastase in Achroodextrin und Zucker umwandelt, sich aber in Rücksicht auf die Umwandlung des Achroodextrins in Zucker viel wirksamer erweist als diese. (Wien. Anz. 1872. 63.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

H. Baumhauer, Ueber *Aetzfiguren an Krystallen.* (Pogg. Ann. **145**. 459.)

A. Helland, Zwei *Pseudomorphosen.* (Pogg. Ann. **145**. 480.)

A. Schrauf berichtet über die Fortsetzung seiner *mineralogischen Beobachtungen.* An die früher (C.-Bl. 1871. 307) gegebene krystallographische Untersuchung des *Aragonits* schliesst sich die Bearbeitung der Formen dieses Minerales vom Fundorte: Sasbach am Kaiserstuhle. Dessen schöne Ausbildung war bisher wenig beachtet. Ein im verflossenen Jahre stattgefundener Besuch von Freiburg im Breisgau verschaffte dem Vortragenden durch die Güte des dortigen Professor Fischer ein prachtvolles Exemplar dieses Vorkommens. Die Krystalle an diesem, jetzt im k. Hof-Mineralien-Cabinete befindlichen Stücke erinnern durch ihre Ausbildung an Tarnowitzit. Die Untersuchung liess erkennen: Drillingsformen der Systeme I. II. IV. rechts, säulenförmig ausgebildet, geschlossen durch die Flächen a (100), m (110), k (201), i (401), p (221), t (843), Σ (631), Δ (10. 2. 1). Von diesen Flächen kommt t nur noch am Tarnowitzit vor, während Σ und Δ neu sind. — Dieselbe Reise bot auch dem Vf. Gelegenheit, seine Untersuchungen über *Axinit* zu vervollständigen, durch das Studium der Krystallformen dieses Minerales vom Fundorte Miask. Die im nachfolgenden beschriebenen Stücke sind im k. bayrischen Staatsconservatorium und waren früher Theile der herzogl. Leuchtenberg'schen Sammlung. Sie stammen vom linken Ufer des Flüsschen Oui, 55 Werst von der Hütte Miask entfernt. Der grössere, fast 1 Zoll hohe lose Krystall hat einen Habitus, ähnlich den Axiniten von Poloma, und zeigt neben den bekannten Flächen c, h, l, u, M, w, r, m, o, f, g, γ noch eine Fläche, welche nach rohen Messungen etwa als μ (131) angegeben werden kann. — Eine seit mehreren Jahren fortdauernde Untersuchung der Krystallformen des *Sylvanits* führte den Vf. zu dem Resultate, dass dieses Mineral dem prismatischen Systeme zugezählt werden muss, und dass die Angabe monokliner Formen von Kokscharow nur durch die vorherrschende Ausbildung einiger Zonen und Flächen verursacht ward. Aehnlich abnorm entwickelte Krystalle liegen auch dem Vf. vor, dieselben zeigen jedoch keine Differenzen der Winkelverhältnisse. Auch die von Kokscharow beschriebenen Zwillinge, nebst zahlreichen anderen interessanten Formen finden sich in dem reichhaltigen Materiale. Unter Adoption der Miller'schen Aufstellung kann der Vf. als neu aufgefundene Formen bisher nachfolgende 17 Flächen: 021, 102, 501, 441, 331, 221, 552, 122, 212, 311, 121, 231, 341, 412, 534. 612, 15. 1. 12, bezeichnen. — Durch Baron Schröckinger wurden dem Vf. Exemplare *Rittingerits* vom neuen Anbruche in Joachimsthal überlassen. Nebst genauer Bestimmung der krystallographischen Constanten erlaubten dieselben auch die ersten Versuche, dieses Mineral genauer chemisch zu charakterisiren. Dasselbe besteht aus Arsen, Selen, Silber mit einem Silbergehalte von 57,7 p. c. und einer Dichte von 5,63. (Wien. Anz. 1872. 69.)

Whitney hat in Californien ein *schwarzes Quecksilbererz* aufgefunden. Die von **G. E. Moore** ausgeführte Analyse zeigte, dass dieses Mineral 98,92 p. c. Schwefelquecksilber, 0,83 Schwefeleisen und 0,25 Quarz enthält, und die physikalische Untersuchung dieses fast reinen Schwefelquecksilbers ergab als charakteristische Eigenschaften desselben schwarze Farbe, schwarzen Strich, Fehlen jeder Krystallisation und ein spec. Gew. von 7,70. Nachdem nun Moore noch nachgewiesen hat, dass die schwarze Farbe dieses Schwefelquecksilbers nicht durch irgend eine fremde färbende Beimischung bedingt ist, und nachdem es ihm gelungen ist, aus dem Minerale in derselben Weise, wie es bei dem künstlichen amorphen Schwefelquecksilber möglich ist, Zinnober darzustellen, schliesst er mit Recht, dass dieses Quecksilbererz identisch ist mit der schwarzen amorphen Modification des Schwefelquecksilbers. Er betrachtet dasselbe als eine neue Mineralspecies und nennt dieselbe *Metazinnober.* Sie kommt in Californien vor als Ueberzug von Spalten und Höhlen in einer besonderen kieseligen Steinader im Vereine mit krystallisirten und massiven Eisen- u. Kupfer-Pyriten und sehr wenigen, glänzend rubinrothen Zinnoberkrystallen. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass das Mineral viel verbreiteter vorkommt und bisher mit den dunkleren Varietäten des Zinnobers verwechselt worden ist, von denen es sich aber wesentlich unterscheidet durch das Fehlen der krystallinischen Structur, den schwarzen Strich und das geringe spec. Gew. (Sill. Amer. Journ. [3] **3**. 36; der Naturforscher 1872. Nr. 14.)

J. Kochanowski übersandte der Wiener Akademie Bruchstücke einer steinartigen Kugel von etwa 13 Millimtr. im Durchmesser, welche ein Grundwirth in Moldawitza (Bukowina), ein sonst als wahrheitliebend bekannter Mann, in der mit Brandspuren umgebenen Höhlung einer in seiner Nähe stehenden, kurz vorher vom Blitze getroffenen Tanne, nachdem er die Oeffnung mit der Hacke erweitert hatte, gefunden haben will. Der Einsender ist geneigt, diese Kugel für meteorischen Ursprunges zu halten. Sie wurde erst später vom Finder zerschlagen, um ihr Inneres zu sehen, und drei aneinander passende Bruchstücke gelangten an die Akademie. Schrötter berichtete über diesen Gegenstand wie folgt: Wie schon die äusseren Eigenschaften zeigen, gehören die eingesendeten Bruchstücke einer Schwefelkieskugel an, wie sich solche häufig genug an manchen Orten selbst auf der Erd-

oberfläche finden. Ihre Härte ist zwar etwas geringer als die des Schwefelkieses und auch ihre Dichte erreicht nur die Höhe von 3,29, während sie mindestens 4,98 betragen sollte. Dies erklärt sich aber aus dem Umstande, dass die Substanz nicht rein und porös ist, so dass beim Eintauchen in Wasser reichlich Luftblasen aus derselben emporsteigen. Bei Luftzutritt erhitzt, entweicht sehr bald Wasser, dann bei steigender Temperatur schweflige Säure, während Eisenoxyd zurückbleibt. Mit Salpetersäure und insbesondere mit Chlorsalpetersäure geht der Körper leicht in Lösung, welche nur Eisenoxyd und Schwefelsäure nebst kleinen Mengen von Kalk enthält, während Kieselsäure, und zwar nicht im amorphen Zustande, sondern als feines Krystallpulver zurückbleibt. Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass die eingesendete Kugel nur Schwefelkies ist und dass hier wohl nur von einem terrestrischen Ursprunge die Rede sein kann. Man hat wohl nicht selten Schwefelkies in meteorischen Massen, insbesondere im Meteoreisen gefunden, aber Meteormassen, die nur aus Schwefelkies bestehen, wurden bisher niemals beobachtet. Abgesehen hiervon, verträgt sich der Wassergehalt der Substanz, die sonst keine Spur von Verwitterung zeigt und die kurz nach dem vermeintlichen Falle aufgefunden wurde, nicht mit einem meteorischen Ursprunge. Um eine so merkwürdige Thatsache wie das Herabfallen einer gewöhnlichen Schwefelkieskugel aus dem Weltenraume festzustellen, müssten ganz andere Beweise vorliegen als die bisher beigebrachten. Vor Allem müssten die Umstände, welche die Auffindung begleiteten, vollkommen sicher gestellt sein, ferner wäre eine genaue Beschreibung der Höhlung und was sich sonst noch darin fand, wünschenswerth, endlich müsste ermittelt werden, ob sich in der Gegend, in welcher das Gewitter niederging, nicht Schwefelkieskugeln von der Beschaffenheit der eingesendeten finden. (Wien. Anz. 1872. 83.)

7. Analytische Chemie.

W. Müller, Ein *Käfer-Eudiometer*, Vorschlag zu einem Vorlesungsversuche. Vf. hat beobachtet, dass wirbellose Thiere, namentlich einige Arten von Käfern, den Sauerstoff aus der Luft vollständig aufzunehmen im Stande sind. Sie zeigen sich dabei zum Theil so zählebig, dass sie selbst nach vielstündigem Aufenthalte in der sauerstofffreien Atmosphäre, während dessen sie in Erstarrung fallen, durch nachherige Berührung mit frischer Luft allmälig die gewöhnlichen Lebensfunctionen wieder aufnehmen und dann nach der Lebhaftigkeit ihrer Bewegungen und der Grösse ihres Appetites zu urtheilen für eine auf mehrere Tage sich erstreckende Beobachtung sich vollkommen gesund erweisen. Die genannten Thiere scheinen daher sehr geeignet, die Eigenschaft des Sauerstoffes als Lebensluft zu demonstriren. Drei Arten von kräftigen Raubkäfern hat Vf. speciell für den erwähnten Zweck geeignet gefunden: den gemeinen Gelbrand, *Dyticus marginalis*, einen kleineren Schwimmkäfer, *Acilius sulcatus*, und einen Laufkäfer, *Carabus granulatus*. Die beiden letzteren können die Abwesenheit des Sauerstoffes länger überdauern als der Gelbrand; in einem Falle hatte der Laufkäfer 60 Stunden in der Stickstoffatmosphäre zugebracht, und doch genügte ein Aufenthalt an frischer Luft von einigen Minuten, um ihn munter einherlaufen zu lassen. Indess empfiehlt Vf. trotzdem den Gelbrand für den Versuch, weil er leichter zu haben ist. Im Freien kann man denselben zu jeder Jahreszeit, selbst im Winter unter dem Eise, ziemlich häufig antreffen, und dann ist er jetzt in grösseren Städten für die Zimmeraquarien vielfach käuflich zu haben. Auch lässt er sich in einem kleinen Wasserbehälter ohne Schwierigkeit lange Zeit aufbewahren, wenn man ihn nur gut mit Futter, Regenwürmern, kleinen Wasserthieren versorgt. Zu dem Versuche bedient man sich einer einfachen Glasröhre, welche in der Art eines gewöhnlichen Eudiometers getheilt ist. In dieselbe sperrt man den Käfer mittels eines kreisförmig geschnittenen Stückes Drahtnetz ein. Auf dieses Drahtnetz ist ein federnder Messingstreifen gelöthet, welcher, nach unten gebogen, das Ganze in der Eudiometerröhre festhält. Ein auf der unteren Seite des Messingstreifens befindlicher Haken trägt einen kleinen Eimer, in welchem sich pulverisirtes Kalkhydrat befindet, das die Kohlensäure aufnimmt. Die Glasröhre wurde gewöhnlich durch Wasser abgesperrt und am Steigen desselben der Verbrauch des Sauerstoffes erkannt. Soll der Käfer während des Athmens im Wasser sich aufhalten, so muss man durch Aufsetzen der Eudiometerröhre auf den Boden des Wassergefässes sein Entweichen verhindern, im Uebrigen kann die Einrichtung des Apparates ganz ungeändert bleiben. Zeigt die Unveränderlichkeit im Stande des Sperrwassers das Ende des Versuches an, so zieht man der Reihe nach die im oberen Theile der Eudiometerröhre befindlichen Gegenstände nach einander unter das Wasser derselben und ermittelt so ihr Volumen. Unter den zahlreichen Versuchen, die in der beschriebenen Weise ausgeführt wurden, werden folgende zwei erwähnt. In dem ersten wurde bei Anwendung von 66,6 C.-C. atmosphärischer Luft nach 72 Stunden die letzte Veränderung im Volumen des abgesperrten Gases constatirt, während der dann folgenden 22 Stunden blieb dasselbe völlig ungeändert und die jetzt folgenden Messungen ergaben eine Verringerung im Volumen der Luft von 20,88 p. c. Unter Anwendung von 57,4 C.-C. Luft wurde eine Volumverringerung von 20,94 p. c. beobachtet. Das rückständige Gas erwies sich als reiner Stickstoff. Nach dem ersten Versuche zeigte sich der Käfer

ganz regungslos, 12 Stunden später bewegten sich einige Glieder und nach Tagen frass er gierig an einem Regenwurme, mit dem er behend im Wasser umherschwamm. Nach dem zweiten Versuche war die Lebensthätigkeit des Käfers wegen des kürzeren Aufenthaltes im Stickstoff weniger erschöpft, denn, aus seinem Behältnisse herausgebracht, bewegte er sofort die Fühler und nach Verlauf einiger Stunden hatte er sich ganz erholt. Ein im Wasser befindlicher Gelbrand entfernte aus 94,2 C.-C. Luft des Eudiometers nach einer im Monat September angestellten Beobachtung binnen 80 Stunden 21,1 Volumprocente, und somit bewährt sich das Eudiometer in beiderlei Gestalt. Nur darf nicht unerwähnt bleiben, dass bei einigen im Monat Juni angestellten Versuchen eine viel grössere Menge Gas übrig blieb und mehrmals die Käfer starben, bevor noch das Volumen des Gases als ein constantes erkannt werden konnte. Die während dieser Zeit wahrscheinlich eintretende Steigerung in der Wirksamkeit der Lebensfunctionen scheint demnach die Accommodation der Thiere an verschiedenartig zusammengesetzte Luft zu erschweren. (Pogg. Ann. **145**. 455.)

De Coninck, Ueber ein von Ziegler angegebenes Verfahren zur *Bestimmung des Werthes der Albuminsorten.* (Polyt. C.-Bl. **26**. 534.)

8. Technische Chemie.

Metallurgie.

H. Caron, Ueber das *krystallisirte oder verbrannte Schmiedeeisen.* (Pol. C.-Bl. **26**. 516; C.-Bl. 1872. 243.)

Verpuddeln von *englischem Roheisen* in dem Danks'schen Ofen, nach einem Bericht von J. A. Jones, G. J. Snelus und J. Lester. (Berggeist 1872. Nr. 10 und 14; Pol. C.-Bl **26**. 519; C.-Bl. 1872. 249.)

L. Gruner, Wirkungsweise des *gebrannten Kalkes in Eisenhohöfen* und Brennen des Zuschlagkalkes, sowie der Eisenerze in Hoffmann'schen Ringöfen. Wie bereits wiederholt ausgesprochen und von Gruner durch Berechnungen neuerdings wieder erwiesen ist, hat die Anwendung des gebrannten Zuschlagskalkes in Eisenhohöfen vor ungebranntem grosse Vortheile, wenn man im Stande ist, den Kalk billig zu brennen und zu verhüten, dass der gebrannte Kalk im Hohofen Kohlensäure oder Wasser wieder aufnimmt. Gruner berechnet die Ersparung an Coakes bei gebranntem Kalk im Hohofen gegen rohen zu etwa 10 p. c., Bell rechnet nur 3,4 p. c., welche Differenz ihren Grund hat in dem unvollständigen Brennen des Kalkes und der Anwesenheit von Kohlensäure und Wasser in den oberen Regionen des Ofens. Der gebrannte Kalk nimmt letztere hier auf, um sie in unteren Ofentheilen wieder zu verlieren. Es sollte durch diese Aufnahme von Kohlensäure und Wasser eigentlich Wärme entstehen, aber diese wird ohne Nutzen an die Gase abgegeben, während durch das Wieder-Austreiben derselben Abkühlung eintritt, welche der Erzreduction schadet, wenn man die Wärmeentnahme nicht durch vermehrten Brennstoffaufwand ausgleicht. Der Wärmeverlust bei Anwendung von kohlensaurem Kalk hat darin seinen Grund, dass die Kohlensäure beim Lostrennen vom Kalke Wärme bindet und dann mit festem Kohlenstoff Kohlenoxydgas bildet, wobei abermals Wärme absorbirt wird. Aehnlich verhält sich's mit dem Kalkhydrat, welches einmal Wasser abgiebt, dann dieses sich mit Kohle in Wasserstoff und Kohlenoxydgas umsetzt. (In der Quelle wird durch Zahlen dargethan, welchen Einfluss Kohlensäure und Wasser haben.) Um nun den gebrannten Kalk gegen Wiederaufnahme von Wasser und Kohlensäure im Hohofen möglichst zu schützen, empfiehlt es sich, den Kalk sehr stark zu brennen, damit er ein Wenig frittet, denselben in nicht zu kleinen Stücken im Ofen anzuwenden, feuchte Coakes zu vermeiden und kohlensäurehaltige und hydratische Erze nur in gut calcinirtem Zustande anzuwenden. Wenn das Rösten solcher Erze immer mehr Vortheil gebracht hat, als das Brennen von Kalk, so hat dieses darin seinen Grund, dass das Eisenoxyd keine Neigung hat, Kohlensäure und Wasser wieder aufzunehmen, wie der gebrannte Kalk im Hohofen. Wie bereits oben bemerkt, hängt der ökonomische Gewinn bei Anwendung gebrannten Zuschlagkalkes noch von den Kosten beim Brennen desselben ab und als der ökonomischste Ofen empfiehlt sich der Hoffmann'sche Ringofen (ausführliche Beschreibung desselben und der Arbeit darin in der Quelle) wegen seines regelmässigen, leicht zu regulirenden Ganges und eines Verbrauches von nur 6—7 p. c. Steinkohlenklein beim Kalkbrennen. Grosse Vortheile würde man erzielen, wenn kohlensaure und hydratische Eisenerze in diesem Ofen gebrannt würden. Da durch vorheriges Brennen von Kalk und Erz die Hohofengase eine grössere Hitze erhalten, so dürfte es sich zur Ausnutzung derselben empfehlen, die Oefen höher oder weiter zu machen, wenn eine Vergrösserung der Charge allein nicht genügen sollte, um die Temperatur der Gichtgase auf 250—300° herabzustimmen. Nur durch Erhöhung der Oefen in Nordengland, welche die Reduction der Erze in oberen Ofenregionen begünstigt, hat man beträchtliche Ersparungen gemacht. (Gruner in Ann. d. min. 1871. **20**. p. 325; B.- u. Hüttenm.-Z. **31**. 182.)

Kupelwieser, Studien über den *Martinprocess.* Geschichtliches, Rohmaterialien, Ofenconstruction, Arbeitsverfahren, Betriebsresultate, Anwendbarkeit des Processes (den

gewöhnlichen Ansichten entgegen am besten für grosse Hüttenwerke, welche viele sonst schwer zu verwerthende Abfälle aufzuarbeiten haben), Qualität des Stahles (bis jetzt noch wenig gekannt und untersucht.) (B.- u. Hüttenm.-Z. **31.** 183.)

W. Mrázek, Experimentelle Untersuchungen über *Silicium und Mangan im Stahl und Stabeisen* mit besonderer Rücksicht auf die Schweissbarkeit des Stahles. Durch für die Theorie und Praxis gleich wichtige umfangreiche Untersuchungen werden irrige Ansichten widerlegt, welche über die Wirkung von Silicium und Mangan auf Eisen und Stahl herrschend sind, und nachgewiesen, wie die Eigenschaften dieser Producte namentlich durch die relativen Mengen vorhandenen Kohlenstoffes, Siliciums und Mangans alterirt werden. Im Allgemeinen wirkt in gewissen Grenzen Kohlenstoff stärker als Silicium auf Rothbruch, und wenn Mangan hinzutritt, kann der Kohlengehalt ohne merkliche Beeinträchtigung der Rothwarmfestigkeit in gleichem, ja selbst in grösserem Verhältniss innerhalb gewisser Grenzen zunehmen, als der Siliciumgehalt abnimmt. Die Schädlichkeit eines grösseren Kiesel- und Kohlengehaltes äussert sich in der Weissglühhitze stärker, als in der Rothwärme und es ist der Nutzen eines grösseren Mangangehaltes weit deutlicher und stärker in der Weissgluth, als in der Rothgluth. Silicium und Kohlenstoff können im Stahl vicariiren. Da beide in minder grossem chemischen und physikalischen Gegensatz zu Eisen stehen, so steht auch das Eisencarburet und Eisensilicid in einem geringeren Gegensatze, als das Eisenphosphoret und Eisensensulphuret zu dem im Stahl und Stabeisen damit innigst gemengten freien Eisen, in Folge dessen die eigenthümlichen Eigenschaften des letzteren durch die Beimengung von Kohle- und Kieseleisen im Allgemeinen eine geringere Veränderung erleiden, als durch eine gleich grosse Beimengung von Schwefel- und Phosphoreisen. Bezüglich seiner Wirkung auf Eisen steht Phosphor näher zu Silicium als zu Schwefel, unter Anderem wegen grosser Analogie des kohlefreien, aber stark phosphorhaltigen Eisens mit kohlefreiem, stark siliciumhaltigem Eisen in Bezug auf Krystallisation, Kalt- und Heissfestigkeit. Auch scheint der Phosphor die Eigenschaft des Siliciums nachzuahmen, durch seinen Hinzutritt zu bereits an Kohlenstoff reichem Stahl sehr schädlich zu wirken. Heissfest und schweissbar in Kohle und Eisen ist nur das chemisch nicht gebundene freie Eisen und je grösser das geometrische Verhältniss des letzteren zu der Summe des heissspröden und unschweissbaren Kiesel- und Kohlenstoffeisens ist, desto grösser ist die Heissfestigkeit und Schweissbarkeit des Ganzen. Dass Kohlenstoff auf die Heissfestigkeit und Schweissbarkeit des Stahles viel schädlicher wirkt, als Silicium, hat seinen Grund in dem kleineren Aequivalentgewichte des ersteren und einer grösseren chemischen Sättigungs-Capacität für Eisen seitens des Kohlenstoffes, als seitens des Siliciums. Der günstige Einfluss des Mangans dürfte darin liegen, dass dasselbe bei seiner grossen Verwandtschaft zum Silicium, grösser als zum Kohlenstoff, dem Siliciumeisen Silicium entzieht, wodurch das Verhältniss der heissfesten und schweissbaren freien Eisenmasse zur Summe der gegentheilig beschaffenen Kiesel- und Kohlenstoffverbindungen in Ueberschuss kommt. Das an die Stelle des Kieseleisens tretende Kieselmangan dürfte der Heissfestigkeit des Ganzen nicht so stark schaden, als ersteres, weil der Schmelzpunkt des Kieselmangans höher liegt, als der des Kieseleisens. (Mangan macht das Roheisen weniger dünnflüssig.) Ferner liegt ein Grund für die Vortheilhaftigkeit des Mangans noch in den für die Festigkeit des Kieselkohlenstahles in allen Temperaturen günstigeren Verhältnissen der Krystallisation und Mengung mit dem freien Eisen abseiten des Kielmangans, als des Kieseleisens. — Aus diesen wenigen Bruchstücken lässt sich die Gediegenheit des Inhaltes der Abhandlung zur Genüge erkennen, welche auf ein noch wenig bearbeitetes Feld führt. (B.- u. Hüttenm.-Jahrb. durch B.- u. Hüttenm.-Z. **31.** 183.

Producte der Gährung.

Oscar Knab, Ueber die Verwendung von *Copallak in Brauereien.* (Bierbr. 1872. Nr. 2; Pol. C.-Bl. **26.** 549.)

V. Griessmayer, Ueber die Verwendung des *schwefligsauren Kalkes in der Brauerei.* Derselbe wird solchen Bieren zugesetzt, die trotz rationellen Betriebes leicht dem Sauerwerden unterworfen sind. Das Präparat wird durch den Apotheker Deissböck in München als schwefels. Kalk und auch in England von Almeni und Johnson unter dem Namen doppeltschwefligsaurer Kalk in den Handel gebracht. Es stellt eine stark saure, nach schwefliger Säure riechende Flüssigkeit von 1,06 spec. Gew. dar und wird durch Einleiten von schwefliger Säure in kohlens. Kalk bis zur völligen Lösung dargestellt. Die Anwendung geschieht, wie folgt: Wenn man ein Lagerfass bis ungefähr zur Hälfte eingeschlaucht ist, schüttet man die Flüssigkeit hinein, berechnet das Quantum aber nach dem vollen Fass im Verhältniss von 1 : 1000. Der saure schwefligs. Kalk kann nicht nur als Präservativmittel, sondern auch in dem Falle angewendet werden, wenn eine Würze eben sauer zu werden beginnt. Er kann zwar die schon gebildete Säure nicht mehr wegschaffen, aber er kann verhindern, dass die Säurebildung weiter fortschreitet. (Bierbr. 1872. Nr. 3; Pol. C.-Bl. **26.** 549.)

V. Griessmayer, Ueber den *Zuckergehalt des Hopfens.* Vf. hat die bereits früher

ausgesprochene Vermuthung des Vorhandenseins von Traubenzucker im Hopfen bestätigt. Obwohl es ihm nicht gelang, denselben krystallinisch darzustellen, sprach doch die Eigenschaft, rechts zu polarisiren, dafür, dass man es hier wirklich mit Traubenzucker und nicht mit Linksfruchtzucker zu thun habe. Gr. hat nach der Fehling'schen Methode die Menge des Zuckers in 50 Grm. Schwetzinger Hopfen bestimmt und dieselbe zu 3,7 p. c gefunden. Pol. C.-Bl. **26**. 548.)

Färberei, Photographie.

Nicholson- oder *Alkaliblau auf Wolle*. Färb-Z. 1872. Nr. 11; Pol. C.-Bl. **26**. 546.)

M. Singer, Ueber *Anilin-Granat-Marron*. (Must.-Z. **21**. 30.)

C. Pfundheller, Die neue *Double-Farbe „Smook.“* (Pol. C.-Bl. **26**. 545.)

E. Zettnow, Ueber die *Empfindlichkeit von Collodien bei verschiedenem Gehalt an Pyroxylin und Jodirungssalzen*. Nach Vogel ist das beste Verhältniss für die Jodirung des Collodiums ca. $1^3/_4$ p. c. Jodirungssalze entsprechend $1^1/_4$ p. c. Jod und Brom. Um nun nicht nur den Einfluss, welchen ein steigender Gehalt an Jodirungssalzen, sondern auch an Pyroxylin hervorbringt, kennen zu lernen, setzte Vf. 42 verschiedene Collodien an, welche 7 verschiedene Reihen à 6 Stück bildeten, so dass bei demselben Gehalte an Jodirungssalzen der Gehalt an Pyroxylin von $^1/_4$ bis $1^1/_2$ p. c. schwankte. Die Collodien wurden innerhalb zwei Tagen folgendermassen angesetzt: Das zur Darstellung verwendete Collodiumpapier war lufttrocken, wurde in kleine Stücke zerschnitten und von demselben innerhalb $1^1/_4$ Stunde sämmtliche 42 Proben abgewogen und in die bereit stehenden Flaschen gethan. Versuche hatten gezeigt, dass ein Collodium von $1^1/_2$ p. c. Gehalt an Papier sich auf Visitenplatten noch giessen liess, während es bei $1^3/_4$ p. c. nicht mehr verarbeitet werden konnte. alsdann wurde von ein und demselben Alkohol bei 7—18° C. die berechnete Menge aus einer in $^1/_5$ CC. getheilten Bürette abgelassen; hierauf der Aether und schliesslich die Jodirung in derselben Art hinzugefügt und die Collodien bis zur Lösung des Papiers, welches einen kaum bemerkbaren Satz hinterliess, tüchtig geschüttelt. Das sp. Gew. des Alkohols betrug bei 17,5 C. 0,816; dasjenige des Aethers 0,725. Die Jodirung, welche keine Cadmiumsalze enthielt, wog 1,036; dieselbe enthielt 2) p. c. Jod und Brom entsprechend 27—28 p. c. festen Salzen und kam in derselben auf 3 Thl. Jod 1 Thl. Brom. Dass das Abmessen statt des Abwägens hinreichende Genauigkeit gewährte, hatten 6 Controllversuche gelehrt. In allen Collodien verhielt sich die Menge des Alkohols zu der des Aethers wie 2 : 1. Ungefähr drei Wochen nach dem Ansetzen der Collodien wurden dieselben geprüft. Mit Ausnahme von 4 Stück waren sie sämmtlich farblos geblieben und wurden mit einigen Tropfen einer Auflösung von Jod in Alkohol versetzt, so dass sie weingelb erschienen. Sie arbeiteten alsdann schleierfrei, während sie sonst bedeutend unempfindlicher waren und schleierige Bilder zeigten. Die Prüfung geschah an wolkenlosen Tagen Ende December und Anfang Januar, im Durchschnitt von 11—$1^1/_2$ Uhr. Von jedem Collodium wurden zwei Platten gemacht in dieser Reihenfolge: 1 und 2; 2 und 3; 3 und 4; 4 und 5 u. s. w. Das von der Platte ablaufende Collodium wurde in einer Abgussflasche aufgefangen; da sonst bei der zweiten Platte nicht dasselbe Collodium in Anwendung gekommen wäre, wie bei der ersten. Die Platten waren mit Eiweiss überzogen; das Silberbad blieb während der Versuche dasselbe und es wurde in zwei Schalen gesilbert. Die Entwickelung geschah mit dem gewöhnlichen, mit etwas Schwefelsäure angesäuerten Entwickeler; die Fixirung mit unterschwefligsaurem Natron. Als Object bei den Aufnahmen diente eine Gypsbüste mit schwarzer Draperie. Zu dünn beim Giessen erwiesen sich sämmtliche Collodien mit $^1/_4$ und $^1/_2$ p. c. Papiergehalt; gut liessen sich die Collodien mit $^3/_4$ und 1 resp. für kleine Platten $1^1/_4$ p. c. giessen, während die Collodien mit $1^1/_2$ p. c. Papiergehalt sich viel zu dick erwiesen und sehr leicht Gussstreifen zeigten. Als Resultate nach dem Vergleichen der Bilder ergeben sich folgende: 1. Bei demselben Gehalte an Pyroxylin bedingt die Vermehrung der Jodirungssalze bis zu einem gewissen Punkte ($1^1/_2$ p. c., bei einem Gehalte von $^1/_4$, $^1/_2$ und $^3/_4$ p. c. Pyroxylin) eine grössere Empfindlichkeit, während sie bei weiterer Steigerung nicht nur abnimmt, sondern auch die Bilder unklarer und verschwommener werden. 2. Die Empfindlichkeit und Schönheit des Bildes steigt mit dem Gehalte an Pyroxylin und zwar so bedeutend, dass diese durchaus nicht der dickeren Jod- und Bromsilberschicht zugeschrieben werden kann, welche sich in Folge der dickeren Consistenz des Collodiums bildet. Als Beispiel führt Vf. folgende Bilder an: $1^1/_2$ p. c. Pyroxylin und $^1/_2$ p. c. J + Br gab nach dem Silbern eine Schicht, welche die meiste Aehnlichkeit mit $^1/_4$ p. c. Pyroxylin und 1 p. c. J + Br hatte; eher war die letztere undurchsichtiger. Die erhaltenen Bilder waren jedoch ausserordentlich verschieden. Während ersteres in den Schwärzen mit 20 Sec. sich völlig ausexponirt erwies, zeigte letzteres selbst mit 30 Sec. keine genügenden Details in demselben, ferner war der Gyps in diesem nicht so brillant als in jenem. 3. Sämmtliche Collodien mit $^1/_4$ bis $^1/_2$ p. c. Papiergehalt arbeiten flauer als die mit grösserem Papiergehalte. 4. Eine zu schwache ($^1/_2$—1 p. c.) Jodirung sowohl als eine zu starke (bis 5 p. c.) liefert leicht Bilder, welche nicht so harmonisch ausgebildet, und in welchen die Lichter sowohl als die Schatten nicht so klar und

detailirt sind, wie bei mittlerem Gehalte an Jodirung $1^1/_2$ bis 2 p. c.. 5. Die vorzüglichsten Bilder bei einer Exposition von 10—12 Sec. im Jan. lieferten 3 Collodien mit je $1^1/_2$ p. c. J + Br und resp. $^3/_4$. 1 und $1^1/_4$ p. c. Pyroxylin; die gesilberte Schicht ist bei denselben nur schwach durchscheinend. Diesen schlossen sich zwei an mit je 1 p. c. J + Br und resp. 1 und $1^1/_4$ p. c. Pyroxylin mit 20 Sec. Exposition. 6. Die Collodien mit 2 p. c. Jod und Brom lieferten verschwommene Bilder. Collodien mit 3 und mehr p. c. J + Br zeigten sich untauglich. Als praktisches Resultat würde sich wohl folgendes ergeben: Man setzt das Rohcollodium so dick wie möglich an und jodirt dasselbe so stark, dass sich in dem fertigen Jodcollodium $1^1/_2$ bis $1^3/_4$ p. c. J + Br resp. 2—$2^1/_2$ p. c. Salze befinden. (Pogg. Ann. **145**. 485.)

Die specifischen Gewichte einiger wässrigen Lösungen,

von

Benno Franz.

Ueber die Bereitung der Salze, mit denen die Untersuchungen angestellt wurden, ist unten bei jeder einzelnen Lösung das Nähere erwähnt. Die directen Bestimmungen geschahen von 5 zu 5 p. c., die dazwischen liegenden Werthe wurden durch Interpolation gefunden. Als Normaltemperatur galt 14,0° R. = 17,5° C. Die gesättigten Lösungen wurden durch Herstellen heiss gesättigter Lösungen erhalten, die man so lange der Ruhe überliess, als sich noch Krystalle ausschieden. Meist nach zwei- bis dreitägigem Stehen waren sie zur Bestimmung fertig, nur die Kobalt- und Nickelsalze zeigten das Bestreben, übersättigte Lösungen zu bilden und den Ueberschuss erst nach längerer Zeit völlig auskrystallisiren zu lassen. Das Herstellen der untersuchten Lösungen geschah mit peinlichster Sorgfalt, die letzten Tropfen des hinzu zu fügenden Wassers wurden stets mittelst einer Pipette mit enger Ausflussöffnung zugegeben.

Die Bestimmungen wurden zum Theil mit der hydrostatischen Waage, zum Theil, da Vf. eine Waage besass, die bei $1^1/_2$ Kilo Belastung noch 2 Decigramme angab, unmittelbar mit Literflaschen ausgeführt. Da durch diese directen Wägungen nicht das absolute, d. h. auf Wägungen im luftleeren Raume sich beziehende spec. Gew., sondern nur das scheinbare gefunden wird, so wurden die nöthigen Correcturen ausgeführt. Hierüber spricht sich Vf. eingehend aus.

1. *Eisenchlorid*, Fe_2Cl_3 = 162,5; Temperatur (t) = 17,5° C.; Barometerstand (B.) = 27″8.‴ Die Lösungen wurden erhalten durch Auflösen von metallischem Eisen in Salzsäure und Oxydiren des gebildeten Eisenchlorürs mittelst Chlorgases. Die überschüssige Salzsäure wurde im Wasserbade weggedampft und die Lösungen von bekanntem Gehalte mit Hülfe der Maassanalyse hergestellt. Als Handelswaare findet sich ein festes Eisenchlorid, welches meist in schön gelben Stücken als Ferrum sesquichloratum crystallisatum zu dem billigen Preise von 20 Thlr. pr. Centner verkauft wird. Es ist in Wasser fast völlig löslich, indessen beachte man, wenn man eine derartige Lösung mittelst der Bestimmung des spec. Gew. auf ihren Procentgehalt untersuchen will, dass dasselbe oft nicht unbeträchtliche Mengen freier Salzsäure enthält, die natürlich das spec. Gew. beeinflussen.

p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.
1	1,0073	11	1,0814	21	1,1644	31	1,2673	41	1,3746	51	1,5010
2	1,0146	12	1,0894	22	1,1746	32	1,2778	42	1,3870	52	1,5153
3	1,0219	13	1,0974	23	1,1848	33	1,2883	43	1,3994	53	1,5296
4	1,0292	14	1,1054	24	1,1950	34	1,2988	44	1,4118	54	1,5439
5	1,0365	15	1,1134	25	1,2052	35	1,3093	45	1,4242	55	1,5582
6	1,0439	16	1,1215	26	1,2155	36	1,3199	46	1,4367	56	1,5729
7	1,0513	17	1,1297	27	1,2258	37	1,3305	47	1,4492	57	1,5876
8	1,0587	18	1,1378	28	1,2365	38	1,3411	48	1,4617	58	1,6023
9	1,0616	19	1,1458	29	1,2464	39	1,3517	49	1,4742	59	1,6170
10	1,0734	20	1,1542	30	1,2568	40	1,3622	50	1,4867	60	1,6317

2. *Kobaltchlorür*, $CoCl = 64,96$; $t = 17,5^0$ C.; $B = 27''8.'''$ Die Lösungen wurden durch Auflösungen von metallischem Kobalt in Salpetersalzsäure und Verdampfen des Säureüberschusses im Wasserbade erhalten.

p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.
1	1,0099	5	1,0496	9	1,0895	13	1,1344	17	1,1844	21	1,2396
2	1,0198	6	1,0595	10	1,0997	14	1,1460	18	1,1977	22	1,2547
3	1,0297	7	1,0695	11	1,1112	15	1,1579	19	1,2110	23	1,2698
4	1,0396	8	1,0795	12	1,1228	16	1,1711	20	1,2245	24	1,2849

3. *Nickelchlorür*, $NiCl = 64,96$; $t = 17,5$ C.; $B = 27''8.'''$. Die Lösungen wurden ebenso wie die entsprechenden Kobaltlösungen erhalten.

p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.
1	1,0099	5	1,0493	9	1,0895	13	1,1344	17	1,1844	21	1,2396
2	1,0198	6	1,0595	10	1,0995	14	1,1460	18	1,1977	22	1,2547
3	1,0297	7	1,0695	11	1,1112	15	1,1579	19	1,2110	23	1,2698
4	1,0396	8	1,0795	12	1,1228	16	1,1711	20	1,2245	24	1,2849

Die Uebereinstimmung, welche die beiden letzten Tabellen zeigen, ist so gross, dass man wohl sagen kann, sie ist eine absolute, wie dies denn auch bei dem gleichen Mischungsgewichte des Kobalts und Nickels zu erwarten stand.

4. *Kupferchlorid*, $CuCl = 67,2$; $t = 17,5^0$ C.; $B = 27''8.'''$ Die Lösungen wurden dargestellt durch Fällen von Kupfervitriol mittels kohlens. Natrons, Lösen des kohlens. Kupferoxydes in Salzsäure und Verdampfen des Säureüberschusses im Wasserbade.

p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.
1	1,0091	8	1,0734	15	1,1565	22	1,2501	29	1,3478	36	1,4615
2	1,0182	9	1,0827	16	1,1696	23	1,2640	30	1,3618	37	1,4782
3	1,0273	10	1,0920	17	1,1827	24	1,2779	31	1,3784	38	1,4949
4	1,0364	11	1,1049	18	1,1958	25	1,2918	32	1,3950	39	1,5116
5	1,0455	12	1,1178	19	1,2089	26	1,3058	33	1,4116	40	1,5284
6	1,0548	13	1,1307	20	1,2226	27	1,3198	34	1,4287		
7	1,0641	14	1,1436	21	1,2362	28	1,3338	35	1,4447		

5. *Schwefelsaures Eisenoxyd*, $Fe_2O_3 . 3SO_3 = 200$; $t = 17,5^0$ C.; $B = 27''7.'''$ Die Lösungen wurden durch Oxydiren von Eisenvitriol mittels Salpetersäure, Fällen des schwefels. Eisenoxydes mit Ammoniak und Lösen des ausgewaschenen Niederschlages in der berechneten Menge Schwefelsäure erhalten.

Bei Prüfung der käuflichen schwefels. Eisensolution mittels dieser Tabelle gehe man vorsichtig zu Werke. Man berücksichtige nämlich, dass diese Art schwefels. Eisenoxydlösung hergestellt wird durch Lösen von Eisenvitriol, Zugeben der nöthigen Menge Schwefels. und Oxydiren des Eisenoxyduls mittels nach und nach hinzugefügter Salpetersäure. Da man stets etwas mehr als die berechnete Menge Schwefelsäure zuzusetzen pflegt, so enthalten die Lösungen, neben wechselnden Mengen Salpetersäure, stets mehr oder minder grosse Mengen freier Schwefelsäure. Die schwefels. Eisenoxydlösungen zeigen in der Regel ein spec. Gew. von $1,3804 = 40^0$ B., von welcher Stärke sie meist im Handel verlangt werden. Bei verschiedenen Proben, deren Gehalt Vf. gewichtsanalytisch und mit Hülfe nachstehender Tabelle bestimmt hatte, zeigten sich Differenzen von $\frac{1}{2}$—$1\frac{1}{2}$ p. c., die gewichtsanalytisch weniger gefunden wurden, als durch Bestimmung des spec. Gewichtes.

p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.
1	1,0085	11	1,0948	21	1,1946	31	1,3229	41	1,4665	51	1,6328
2	1,0170	12	1,1042	22	1,2066	32	1,3368	42	1.4824	52	1,6508
3	1,0255	13	1,1136	23	1,2186	33	1,3507	43	1,4983	53	1,6688
4	1,0340	14	1,1230	24	1,2306	34	1,3646	44	1,5142	54	1,6868
5	1,0426	15	1,1324	25	1,2426	35	1,3782	45	1,5293	55	1,7050
6	1,0512	16	1,1424	26	1,2559	36	1,3927	46	1,5468	56	1,7241
7	1,0598	17	1,1524	27	1,2692	37	1,4072	47	1,5638	57	1,7432
8	1,0684	18	1,1624	28	1,2825	38	1,4217	48	1,5808	58	1,7623
9	1,0770	19	1,1724	29	1,2958	39	1,4362	49	1,5978	59	1,7814
10	1,0854	20	1,1826	30	1,3090	40	1,4506	50	1,6148	60	1,8006

6. *Eisenalaun*, $KO.SO_3 + Fe_2O_3.3SO_3 + 24aq. = 503{,}11$; $t = 17{,}5^0$; $B = 27''7.'''$ Zur Herstellung der Lösungen wurde wiederholt umkrystallisirter Eisenalaun verwendet.

p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.
1	1,0054	6	1,0308	11	1,0507	16	1,0716	21	1,0942	26	1,1193
2	1,0108	7	1,0348	12	1,0548	17	1,0760	22	1,0990	27	1,1250
3	1,0162	8	1,0388	13	1,0589	18	1,0804	23	1,1038	28	1,1307
4	1,0216	9	1,0428	14	1,0630	19	1,0848	24	1,1086	29	1,1364
5	1,0268	10	1,0466	15	1,0672	20	1,0894	25	1,1136	30	1,1422

7. *Chromalaun*, $KO.SO_3 + Cr_2O_3.3SO_3 + 24aq = 499{,}59$; $t = 17{,}5$; $B = 27''8.'''$ Zu den Lösungen wurde gut krystallisirter, nicht verwitterter Chromalaun verwendet.

p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.
1	1,0035	13	1,0450	25	1,1004	37	1,1702	49	1,2784	61	1,4743
2	1,0070	14	1,0486	26	1,1060	38	1,1767	50	1,2894	62	1,4920
3	1,0105	15	1,0524	27	1,1116	39	1,1832	51	1,3056	63	1,5097
4	1,0140	16	1,0568	28	1,1172	40	1,1896	52	1,3218	64	1,5274
5	1,0174	17	1,0612	29	1,1228	41	1,1987	53	1,3380	65	1,5452
6	1,0209	18	1,0656	30	1,1274	42	1,2078	54	1,3542	66	1,5634
7	1,0244	19	1,0700	31	1,1334	43	1,2169	55	1,3704	67	1,5816
8	1,0279	20	1,0746	32	1,1394	44	1,2260	56	1,3876	68	1,5998
9	1,0314	21	1,0798	33	1,1454	45	1,2352	57	1,4048	69	1,6180
10	1,0342	22	1,0850	34	1,1514	46	1,2460	58	1,4220	70	1,6362
11	1,0378	23	1,0902	35	1,1572	47	1,2568	59	1,4392		
12	1,0414	24	1,0954	36	1,1637	48	1,2676	60	1,4566		

8. *Salpetersaurer Kalk*, $CaO.NO_5 = 82$; $t = 17{,}5^0$; $B = 27''8.'''$ Chemisch reines krystallisirtes Chlorcalcium wurde mit Sodalösung gefällt, der genügend ausgewaschene Niederschlag in der geringsten Menge Salpetersäure gelöst und im Wasserbade zur Syrupdicke eingedampft.

p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.
1	1,0091	11	1,0947	21	1,1833	31	1,2835	41	1,3970	51	1,5293
2	1,0182	12	1,1032	22	1,1930	32	1,2946	42	1,4094	52	1,5438
3	1,0273	13	1,1117	23	1,2027	33	1,3057	43	1,4218	53	1,5583
4	1,0364	14	1,1202	24	1,2124	34	1,3168	44	1,4342	54	1,5728
5	1,0452	15	1,1288	25	1,2220	35	1,3276	45	1,4468	55	1,5874
6	1,0532	16	1,1378	26	1,2321	36	1,3390	46	1,4604	56	1,6031
7	1,0614	17	1,1468	27	1,2422	37	1,3504	47	1,4740	57	1,6188
8	1,0696	18	1,1558	28	1,2523	38	1,3668	48	1,4876	58	1,6345
9	1,0778	19	1,1648	29	1,2624	39	1,3732	49	1,5012	59	1,6502
10	1,0862	20	1,1736	30	1,2724	40	1,3846	50	1,5148	60	1,6660

9. *Salpetersaures Eisenoxyd*, $Fe_2O_3.3NO_5 = 242$; $t = 17{,}5^0$; $B = 27''8.'''$ Die Lösungen wurden wie die des schwefels. Eisenoxyds erhalten.

p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.
1	1,0080	12	1,0934	23	1,1912	34	1,3054	45	1,4338	56	1,5892
2	1,0160	13	1,1016	24	1,2012	35	1,3164	46	1,4465	57	1,6062
3	1,0240	14	1,1098	25	1,2110	36	1,3280	47	1,4592	58	1,6232
4	1,0320	15	1,1182	26	1,2212	37	1,3396	48	1,4719	59	1,6402
5	1,0398	16	1,1268	27	1,2314	38	1,3512	49	1,4846	60	1,6572
6	1,0472	17	1,1354	28	1,2416	39	1,3628	50	1,4972	61	1,6764
7	1,0546	18	1,1440	29	1,2518	40	1,3746	51	1,5122	62	1,6956
8	1,0620	19	1,1526	30	1,2622	41	1,3864	52	1,5272	63	1,7148
9	1,0694	20	1,1612	31	1,2730	42	1,3982	53	1,5422	64	1,7340
10	1,0770	21	1,1712	32	1,2838	43	1,4100	54	1,5572	65	1,7532
11	1,0852	22	1,1812	33	1,2946	44	1,4218	55	1,5722		

10. *Salpetersaures Zinkoxyd*, $ZnO.NO_5 = 94{,}53$; $t = 17{,}5$; $B = 27''7.'''$

Die Lösungen wurden erhalten durch Auflösen von Zinkoxyd in Salpeters. und Eindampfen im Wasserbade.

p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.
1	1,0099	9	1,0872	17	1,1696	25	1,2640	33	1,3652	41	1,4707
2	1,0198	10	1,0968	18	1,1806	26	1,2766	34	1,3780	42	1,4844
3	1,0297	11	1,1070	19	1,1916	27	1,2892	35	1,3906	43	1,4981
4	1,0396	12	1,1172	20	1,2024	28	1,3018	36	1,4039	44	1,5118
5	1,0496	13	1,1274	21	1,2147	29	1,3144	37	1,4172	45	1,5258
6	1,0590	14	1,1376	22	1,2270	30	1,3268	38	1,4305	46	1,5408
7	1,0684	15	1,1476	23	1,2393	31	1,3396	39	1,4438	47	1,5548
8	1,0778	16	1,1586	24	1,2516	32	1,3524	40	1,4572	48	1,5693

11. *Salpetersaures Cadmiumoxyd*, $CdO.NO_5 = 118$; $t = 17{,}5$; $B = 27''5.'''$

Die Lösungen wurden erhalten durch Auflösen von chemisch reinem Cadmiumoxyd in verdünnter Salpetersäure und Eindampfen im Wasserbade.

p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.
1	1,0106	9	1,0888	17	1,1764	25	1,2842	33	1,4052	41	1,5592
2	1,0212	10	1,0978	18	1,1888	26	1,2987	34	1,4214	42	1,5812
3	1,0318	11	1,1086	19	1,2012	27	1,3132	35	1,4372	43	1,6032
4	1,0424	12	1,1194	20	1,2134	28	1,3277	36	1,4572	44	1,6252
5	1,0528	13	1,1302	21	1,2276	29	1,3422	37	1,4772	45	1,6474
6	1,0618	14	1,1410	22	1,2418	30	1,3566	38	1,4972	46	1,6701
7	1,0708	15	1,1516	23	1,2560	31	1,3728	39	1,5172	47	1,6928
8	1,0798	16	1,1640	24	1,2702	32	1,3890	40	1,5372	48	1,7155

12. *Salpetersaures Kobaltoxydul*, $CoO.NO_5 = 61{,}5$; $t = 17{,}5^0$; $B = 27''5.'''$

Kohlensaures Kobaltoxydul wurde in Salpetersäure gelöst und die Lösungen im Wasserbade eingedampft.

p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.
1	1,0092	8	1,0729	15	1,1378	22	1,2176	29	1,3058	36	1,4049
2	1,0184	9	1,0818	16	1,1490	23	1,2296	30	1,3190	37	1,4202
3	1,0276	10	1,0906	17	1,1602	24	1,2416	31	1,3331	38	1,4355
4	1,0368	11	1,1000	18	1,1714	25	1,2538	32	1,3472	39	1,4508
5	1,0462	12	1,1094	19	1,1826	26	1,2668	33	1,3613	40	1,4662
6	1,0551	13	1,1188	20	1,1936	27	1,2798	34	1,3754		
7	1,0640	14	1,1282	21	1,2056	28	1,2928	35	1,3896		

13. *Salpetersaures Nickeloxydul*, $NiO.NO_5 = 91{,}5$; $t = 17{,}5^0$; $B = 27''6.'''$

Die Lösungen wurden wie die entsprechenden Kobaltlösungen erhalten.

p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.
1	1,0092	8	1,0729	15	1,1375	22	1,2176	29	1,3058	36	1,4049
2	1,0184	9	1,0818	16	1,1490	23	1,2296	30	1,3193	37	1,4203
3	1,0276	10	1,0903	17	1,1602	24	1,2416	31	1,3331	38	1,4356
4	1,0368	11	1,0999	18	1,1714	25	1,2534	32	1,3472	39	1,4509
5	1,0463	12	1,1094	19	1,1826	26	1,2668	33	1,3613	40	1,4667
6	1,0551	13	1,1188	20	1,1935	27	1,2798	34	1,3754		
7	1,0640	14	1,1282	21	1,2056	28	1,2928	35	1,3896		

Auch hier ist die Uebereinstimmung wiederum eine so grosse, dass sie eine absolute werden kann.

14. *Salpetersaures Kupferoxyd*, $CuO.NO_5 = 93,7$; $t = 17,5^0$; $B = 27''6.'''$ Die Lösungen wurden dargestellt durch Lösen von metallischem Kupfer in verdünnter Salpetersäure und Eindampfen im Wasserbade.

p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.
1	1,0090	17	1,0844	17	1,1680	25	1,2644	33	1,4708	41	1,4894
2	1,0180	18	1,0942	18	1,1799	26	1,2775	34	1,3841	42	1,5064
3	1,0270	19	2,1042	19	1,1918	27	1,2906	35	1,3974	43	1,5234
4	1,0360	20	1,1142	20	1,2037	28	1,3057	36	1,4124	44	1,5404
5	1,0452	21	1,1242	21	1,2158	29	1,3168	37	1,4274	45	1,5576
6	1,0550	22	1,1342	22	1,2279	30	1,3299	38	1,4424		
7	1,0648	23	1,1442	23	1,2400	31	1,3432	39	1,4574		
8	1,0746	24	1,1561	24	1,2521	32	1,3575	40	1,4724		

15. *Essigsaures Natron*, $NaO.C_4H_3O_3 = 82$; $t = 17,5^0$; $B = 27''4.'''$ Wiederholt umkrystallisirtes essigs. Natron wurde in der Silberschale geschmolzen und aus ihm die Lösungen dargestellt.

p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.
1	1,0058	6	1,0341	11	1,0591	16	1,0856	21	1,1134	26	1,1440
2	1,0116	7	1,0390	12	1,0644	17	1,0910	22	1,1194	27	1,1506
3	1,0174	8	1,0439	13	1,0697	18	1,0964	23	1,1254	28	1,1572
4	1,0232	9	1,0488	14	1,0750	19	1,1018	24	1,1314	29	1,1638
5	1,0292	10	1,0538	15	1,0802	20	1,1074	25	1,1374	30	1,1706

16. *Essigsaurer Kalk*, $CaO.C_4H_3O_3 = 79$; $t = 17,5^0$; $B = 27''4.'''$ Frisch gefällter kohlens. Kalk wurde noch feucht in der geringsten Menge Essigsäure gelöst.

p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.
1	1,0066	6	1,0362	11	1,0527	16	1,0708	21	1,0925	26	1,1189
2	1,0132	7	1,0394	12	1,0562	17	1,0750	22	1,0976	27	1,1248
3	1,0198	8	1,0426	13	1,0597	18	1,0792	23	1,1027	28	1,1307
4	1,0264	9	1,0458	14	1,0632	19	1,0834	24	1,1078	29	1,1366
5	1,0330	10	1,0492	15	1,0666	20	1,0874	25	1,1130	30	1,1426

(Schluss folgt.)

Technische Notizen.

Mel depuratum. Nachstehende Vorschrift, nach Hager's Commentar, liefert stets ein gutes Resultat. Bester Landhonig wird mit 2 Theilen Wasser vermischt und, nach Hinzufügen von $^1/_{10}$ seines Gewichtes groben Holzkohlenpulvers, das vorher durch Abschlagen vom Staub befreit ist, ein paar Stunden im Wasserbade erwärmt, dann in einem steinernen Topfe während eines Tages unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Mittlerweile hat man sich ein Filter in der Art präparirt, dass man 2—3 Bogen ordinären weissen Filtrirpapiers (oder Filtrirpapierabfälle in entsprechender Menge) in Wasser einweicht und zu Brei rührt, diesen Brei auf ein gespanntes Flanelltuch giebt und etwas abtrocknen lässt. Giesst man dann den Honig hier auf, so läuft er sofort klar hindurch und zwar ziemlich rasch. Wird nun im Wasserbade unter fleissigem Rühren fast bis zum Gewichte des in Arbeit genommenen rohen Honigs abgedampft, so resultirt ein Präparat, das in Hinsicht auf Geschmack, Farbe, Consistenz nichts zu wünschen übrig lässt. (Pharm. C.-H. 13, 146.)

Formeln für die Verordnung der Carbolsäure. Bei der grossen Wichtigkeit, welche die Carbolsäure als Medicament in den letzten Jahren erlangt hat, ist eine Zusammenstellung der Formeln, nach welchen dieselbe verordnet wird, von grossem Interesse. Das ausführlichste Verzeichniss darüber findet sich in einer neu erschienenen Monographie über das fragliche Arzneimittel, welche den englischen Arzt A. E. Sansom zum Vf. hat. Wir theilen daraus die folgenden Formeln mit Bemerkungen von H. Hager mit:

1. Acidum carbolicum liquefactum. 9 Th. Acid. carbol. purissimum (Calvert's Carbolsäure Nr. 1) und 1 Th. Aqua destillata (Calvert). Bei reiner Säure ist dies Verhältniss nach Hager ein falsches. Vorschrift von Sansom: 15 Th. Acid. carbol. pur., 1 Th. Alkohol. Bleibt bei jeder Temperatur flüssig. 2. Solutio acidi carbolici aquosa. Zur Lösung der Carbolsäure ist es zweckmässig, sie zuerst mit dem vierfachen Volum Wasser zu mischen und dann den nöthigen Betrag kalten Wassers hinzuzufügen, oder zuerst etwas Alkohol beizusetzen, wodurch die Löslichkeit erhöht wird. Die Säure ist nur in 20 Theilen Wasser löslich. 3. Acidum carbolicum alcoholisatum. (Acide phénique alcoolisé). Aus gleichen Theilen Carbolsäure und 90 p. c. Alkohol bestehend. Dient zur Herstellung alkoholischer Carbolsäurelösung, dringt rascher ein als die Carbolsäure selbst und ist zur Behandlung von Wunden, Variolapusteln u. s. w. vorzuziehen. (Lemaire.) Viel zu stark und daher mit Vorsicht anzuwenden. 4. Acidum carbolicum aetherisatum. (Ether phéniqué.) 100 Th. Aether, 1 Th. Carbolsäure. Zum Einblasen bei Katarrh der Tuba Eustachii. (Lemaire.) 5. Acetum carbolicum. (Vinaigre phéniqué.) Acetum Vini 4 Th., Acid. carbol. 1 Th.. Statt Acetum aromaticum zu desinficirenden Räucherungen. (Quesneville). In dieser Stärke ist die Mischung als Räucherung den thierischen Lungen gefährlich. 6. Glycerinum acidi carbolici. 1 Th. Carbolsäure, 4 Th. Glycerin, in einem Mörser zusammengerieben. (British Pharmacopoeia.) Ist überflüssig und auch nicht anwendbar. 7. Glycerinum carbolicum dilutum. 100 Th. Glycerin, 1 Th. Carbolsäure. Bei Impetigo, Lichen, Eczema chronicum, Pemphigus und Prurigo. (Lemaire.) 8. Syrupus acidi carbolici. (Sirop d'acide phénique). 100 Th. Zuckersyrup, 1 Th. Carbolsäure. (Chaumelle.) 9. Linimentum acidi carbolici. Zum Hautreiz. A. Alkohol 50 Th., Carbolsäure 1 Th. (Lemaire.) B. Olivenöl 7 Th., Carbolsäure 1 Th. (Sansom.) Man nehme 9 Th. Oel. 10. Solutio desinficiens composita. Wasser 1000 Th., Carbolsäure 10 Th., Zink- oder Eisenvitriol 3 Th.. Carbolsäure hat keinen zersetzenden Einfluss auf Schwefelwasserstoff und kohlensaures Ammoniak und wirkt daher, wenn diese Gase diffundirt sind, nicht geruchverbessernd, daher der Zusatz der betreffenden Sulphate, die in bekannter Weise die genannten Gase verändern. (Lemaire.) 11. Süvern'sche Desinfectionsmasse. Guter ungelöschter Kalk $1^1/_2$ Scheffel, flüssige Carbolsäure 10 Pfd., Chlormagnesium 15 Pfd. Das Magnesiumchlorid wandelt den Kalk in zerfliessliches Calciumchlorid um, wobei Magnesia frei wird. Wird Kalk allein angewendet, so haftet die Masse in den Röhren und verstopft dieselben. (Parkes.) 12. Terra carbolisata. Terre coaltarée. 100 Th. durchgesiebter Lehm, 2 Th. flüssige Carbolsäure. Zur Vertilgung schädlicher Insecten. (Lemaire.) 13. Solutio acidi carbolici cosmetica. Acid. carbol. cryst. 10 Th., Essence de millefleur 1 Th., Tinctura Quillajae 50 Th., Wasser 1000 Th. Die Quillajatinctur ersetzt die Seife, dient zu kosmetischen und desinficirenden Waschungen, besonders zum Waschen der Hände u. s. w. zur Verhütung von Infectionen. Zum Gebrauch wird dieselbe mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt. Die Tinctura Quillajae (Teincture saponiné) wird bereitet durch Ebullition von 1 Th. Panamarinde mit 4 Th. Alkohol. 13. Aqua dentifricia carbolisata. Wasser 100 Th., Tinctura Quillajae 50 Th., Carbolsäure 10 Th. Soll ein vortreffliches Mittel zur Erhaltung und Reinigung der Zähne sein, was indessen bei dem Umstande, dass die Carbolsäure Affinität zu der Zahnsubstanz besitzt, in Zweifel gezogen werden muss. Man nehme 500 Th. Wasser. 15. Unguentum acidi carbolici. Schweineschmalz 100 Th., Carbolsäure 1 Th., bei Hautaffectionen, wirkt jedoch minder gut als Solutio aquosa. (Lemaire.) Man nehme 50 Th. Fett. 16. Unguentum Glycerini carbolisatum. 3 Th. Stärke werden mit 20 Th. heissem Wasser zu einem Brei verrührt und mit 1 Th. Olivenöl, 3 Th. Glycerin, 1 Th. Carbolsäure in einem Mörser innigst gemischt. Die Masse hat die Consistenz einer weichen Gelatine und ist den Salben, welche allein Fett zur Grundlage haben, vorzuziehen. (Sansom.) Wäre einfach durch Mischung von 3 Th. Carbolsäure und 90 Th. Ungt. Glycerini zu bereiten. 17. Oleum carbolisatum. A. 1 Th. krystallisirte Carbolsäure, 4 Th. Oleum Lini coctum. (Lister.) Ist zu stark. Ein gutes Verhältniss ist 9 Th. Oel und 1 Th. Carbolsäure. B. Carbolsäure 1 Th., Baumöl 6 Th. Baumöl ist dem Leinöle vorzuziehen, weil letzteres durch Oxydation leichter verändert wird. (Calvert). Wie bei A. 18. Lutum acidi carbolici. 6 Esslöffel voll Carbolsäure, Schlämmkreide q. s., ut fiat pasta. (Carbolsäure-Kitt von Lister.) 19. Emplastrum Plumbi antisepticum. Je 12 Th. Olivenöl und Bleiglätte, 3 Th. gelbes Wachs, $2^1/_2$ Th. krystallisirte Carbolsäure. Die Hälfte des Olivenöls wird über mässigem Feuer erhitzt, dann die Bleiglätte hinzugethan, bis die Masse ein wenig steif wird, hierauf die andere Hälfte des Olivenöls hinzugefügt und umgerührt, bis die Masse wieder dick wird, dann das Wachs und nun der erkalteten Masse die Carbolsäure zugesetzt. Das Pflaster kann in Stangen aufbewahrt und mit der Maschine auf Leinwand gestrichen werden. Es hält sich wohlverpackt längere Zeit. (Lister.) Auch diese Mischung ist zu stark, und wäre das Verhältniss von 1 : 9 beizubehalten. Man mischte 14 Bleipflaster, 4 gelbes Wachs, 2 Carbolsäure. 20. Emplastrum Laccae carbolicum. 3 Th. Schellack, 1 Th. Carbolsäure. Das Schellack wird mit $^1/_3$ der Carbolsäure über mässigem Feuer zum Schmelzen erwärmt, dann vom Feuer entfernt, die übrige Carbolsäure hinzugesetzt und durch tüchtiges Umrühren damit innig gemischt. Hierauf wird die Masse durch Mousselin geseiht und nach Abkühlen vermittels der Maschine $^1/_{50}$ Zoll dick aufgestrichen. Später wird die Oberfläche mit einer Lösung von Guttapercha in 30 Th. Schwefelkohlenstoff leicht überstrichen und nach Verdunstung des Schwefelkohlenstoffes in einer Zinnbüchse aufbewahrt oder aufgerollt in gewöhnlicher Weise verwahrt. (Lister.) Da die Carbolsäure an der Luft verdunstet, so mag dieses Präparat allmälig an Schärfe verlieren. Nach Hager's Vorschlage wären 10 Schellack mit 2 Carbolsäure zu mischen. 21. Ceratum carbolicum. A. Cerat. carbol. fortius. Acidum

carbolicum liquefactum 3 Th., mit Alkanna gefärbtes Baumöl und geschmolzenes gelbes Wachs je $1^1/_2$ Th., geschmolzenes Paraffin 6 Th. Mischung ist zu stark, überhaupt überflüssig. B. Ceratum carbolicum ordinarium. Acid. carbol. liquef. 2 Th., Olivenöl und Wachs je 1 Th., Paraffin 5 Th. Auch hier wäre das Verhältniss von 1 : 9 fest zu halten. C. Ceratum carbolicum mitius. Acid. carbol. liquef. 3 Th., Olivenöl und gelbes Wachs ca. $3^1/_2$ Th., Paraffin 14 Th. 22. Cereoli antiseptici. Die Cerate dienen zur Darstellung von antiseptischen Bougies, indem Stücke von Calico mit dem verflüssigten Cerate bestrichen und in Cylinder gerollt werden. Hoffentlich nur mit dem milden Cerate bestrichen. 23. Textum antisepticum tenuissimum. (Antiseptic Muslin Gaze.) Paraffin 16 Th., Resina Pini 4 Th., Carbolsäure 1 Th.. durch Zusammenschmelzen gemischt. In die Masse wird Muslingaze getaucht und wohl ausgedrückt oder ausgepresst. Dient als Ersatzmittel für Charpie, irritirt die Haut nicht und ist, obschon es die Carbolsäure sehr gut zurückhält, völlig geruchfrei. Beim Gebrauche wird dasselbe in 8 Tagen gefaltet; da es in heissem Wasser das Paraffin und das Fichtenharz verliert, kann derselbe Muslin nach Auswaschen in solchem zu wiederholten Applicationen dienen. (Lister.) 24. Schutzmittel gegen Irritation bei Carbolsäureverbänden. Wachstaffet wird auf beiden Seiten mit Copalfirniss bestrichen und die Oberfläche nach dem Trocknen mit einer Mischung von Stärke und Dextrin überzogen, um ihr einen Ueberzug von löslichem Material zu geben, so dass es beim Eintauchen in Lotio antiseptica vollkommen benetzt wird; ist es nicht zur Hand, so kann gewöhnlicher Wachstaffet es ersetzen. Mit einer öligen Carbolsäurelösung bestrichen und in zwei Lagen angewendet, um die Wirkung der Carbolsäure abzuschwächen. (Lister.) 25. Emplastrum adhaesivum carbolicum. Gewöhnliche Streifen werden in eine Mischung von 1—20 Th. Lotio carbolica mit 2 Th. Wasser getaucht. Haftet auf der feuchten Haut. (Lister.) 26. Pulveres carbolici. Krystallisirte Carbolsäure 5 Th., Alkohol 5 Th. werden mit 100 Th. Lycopodium, resp. Amylum, resp. Carbo animalis, resp. Gips gemengt. Die Carbolsäuremenge lässt sich beliebig vermindern. (Sansom.) 27. Acetum carbolicum. Acid. acet. pyrolignosum 20 Th., Acid. carbol. purum 5 Th. werden mit einander durch gutes Schütteln gemischt und 75 Th. Wasser zugesetzt. Die Essigsäure fördert das Durchdringen der Haut. Gegen Favus einmal aufgepinselt; auch bei Krätze, wo auch die Kleidungsstücke damit desinficirt werden. (Lemaire.) 28. Gargarisma acidi carbolici. Acidum carbolicum 20 Tropfen, Acid. aceticum 2 Gm., Honig 60 Grm., Myrrhentinctur 8 Gm., Wasser 200 Grm. Bei Diphtherie, Angina tonsillaris u. s. w. Die Essigsäure und Carbolsäure müssen durch Schütteln wohl mit einander vereinigt werden. (Sedgwick.) 29. Mixtura carbolica antizymotica. Acid. carbol., Acid. acetic. aa 4—6 Gm., Tinct. Opii, Spiritus Chloroformii (= 1 Chloroform : 19 Alkohol) aa 4 Gm., Aq. destill. 250 Gm. Bei zymotischen Krankheiten, esslöffelweise, vierstündlich. (Keith.) 30. Mixtura Chinii et Natrii Sulphocarbolatis. Mischung einer Lösung von 1,25 Gm. Natr. sulphocarbol. in 30 Gm. Wasser mit 0,05 Gm Chininsulphat und 5 Tropfen Schwefelsäure. (Pharm. C.-H. 31. 161.)

Englische Patente. J. T. Smith (für C. M. Tessié du Motay, Paris), *Darstellung von Ammoniak.* Zur Gewinnung des Ammoniaks dienen die Stickstoffverbindungen des Titans, TiN, Ti_3N_2 und Ti_5N_3, welche bei hohen Temperaturen mit Wasserstoff behandelt werden. Man kann den Process dadurch continuirlich machen, dass man über die genannten Salze abwechselnd Wasserstoff u. Stickstoff leitet. — J. T. Smith (für C. M. Tessié du Motay, Paris), *Chlorbereitung.* Man leitet einen Strom von Salzsäuregas über zur Rothgluth erhitztes Mangansuperoxyd, wodurch eine Portion Chlor erhalten wird. Leitet man dann einen Strom von Sauerstoff über den Rückstand, so entstehen gasförmige Verbindungen, welche eine weitere Menge von Chlor geben, wenn man sie durch Gefässe durchleitet, in denen sich Manganoxydul und unterchlorigsaurer Kalk befinden — H. Y. D. Scott, *Behandlung von Cloakenflüssigkeiten.* Hauptzweck des Verfahrens ist die Reinigung der Abflusswässer. Man schlägt die festen Partikeln durch Zusetzen von Kalk nieder — 16 bis 32 Grm. Kalk auf je eine Gallone Flüssigkeit, sammelt den Niederschlag und trocknet ihn auf heissen Platten. Die während des Niederfallens mit dem Kalke sich verbindende Kohlensäure wird durch Calciniren ausgetrieben. Die gebrannte Masse, aus Aetzkalk u. phosphorsaurem Kalk nebst einigen anderen Stoffen bestehend, kann entweder als Kalkdünger oder neuerdings als Präcipitant für die Cloakenflüssigkeit verwendet werden; im letzteren Falle wiederholt man das Niederschlagen mit derselben Menge Kalkes so oft, bis dieser reich genug an Phosphorsäure geworden, um einen werthvollen Mineraldünger abzugeben. — K. W. Zenger, *Gasfabrication und Gewinnung von Graphit.* Die zur Darstellung von Leuchtgas bestimmten Kohlen werden bis zu einem viel niedrigeren Grade wie beim üblichen Verfahren erhitzt, und erst die, in dieser mässigen Wärme gewonnenen gasförmigen Producte werden in einer zweiten Retorte einer dunkeln Rothgluth ausgesetzt. Hier werden die erwähnten Producte unter Ablagerung von Graphit zersetzt und die gasförmigen Theile führt man nun in gewöhnlicher Weise in die Gasometer. (Ber. Chem. Ges. 5. 395.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No. 24. **Chemisches Central-Blatt.** 12. Juni 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg.; der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrganges ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

C. Decharme, Ueber das *Aufsteigen von Flüssigkeiten in Capillarröhren.* (C. r. **74.** 936.)

Crova, Theoretische Betrachtungen über die *Thermometerscalen* und über den Ausdehnungscoëfficienten der vollkommenen Gase. (C. r. **74.** 926.)

Diamilla-Müller, Ueber den kosmischen Ursprung der Nordlichter. (C. r. **74.** 1002.)

Diamilla-Müller, Ueber den *Erdmagnetismus.* (C. r. **74.** 1001.)

H. F. Weber, Die *specifische Wärme des Kohlenstoffes.* Die bisherigen Bestimmungen der spec. Wärme des Kohlenstoffes stimmen weder untereinander überein, noch lassen sie sich in Einklang mit dem Dulong-Petit'schen Gesetze bringen. Es wurden gefunden

Beobachter	Holzkohle	Gaskohle	Nat.-Graphit	Hohofen-graphit	Diamant	Temperatur-Intervall
Regnault	0,2415	0,2036	0,2019	0,1970	0,1469	8°—98°
De la Rive und Marcet	0,2009	—	—	—	0,1146	8°—14°
Kopp	—	0,185	0,174	0,165	—	22°—52°
Wüllner und Bettendorf	—	0,2006	0,1919	0,1921	0,1452	22°—70°

Vf. hat gefunden, dass sich diese Abweichungen durch das Verhalten des Kohlenstoffes bei verschiedener Temperatur erklären. Die spec. Wärme des Kohlenstoffes nämlich nimmt mit der Temperatur zu und zwar so bedeutend, wie bei keiner anderen Substanz; es verdreifacht sich die spec. Wärme des Diamantes, wenn die Temperatur von 0° auf 200° steigt. Sie ist für 0° = 0,0947, 50° = 0,1435, 100° = 0,1905, 150° = 0,2357, 200° = 0,2791. Aehnliche Beziehungen gelten für Graphit und wahrscheinlich auch für die porösen Formen des Kohlenstoffes. Dürfte man annehmen, dass die Gültigkeit der Relation, aus welcher sich die obigen Zahlen berechnen, auch noch bis 500° ginge, so würde die spec. Wärme des Diamantes bei ca. 525° den Werth 0,52 haben, welchen das Dulong-Petit'sche Gesetz fordert. Man könnte das Ergebniss dieser Untersuchung für eine neue glänzende Bestätigung der Allgemeingültigkeit des Dulong-Petit'schen Gesetzes halten; besser aber dürfte es sein, das Gefundene als ein starkes Argument gegen die Gültigkeit dieses Gesetzes zu betrachten. Denn dieses Gesetz verliert jeden physikalischen und chemischen Werth, sobald seine Gültigkeit wesentlich von der Temperatur abhängig ist. (Ber. Chem. Ges. 5. 303.)

2. Allgemeine Chemie.

A. Ditte, Ueber die *Dissociation des Selen- und Tellurwasserstoffes.* Der Selenwasserstoff erleidet schon bei 150° eine sehr bemerkliche, aber sehr langsame Dissociation. Die-

selbe erreicht ihr Maximum bei 270° und wird darüber hinaus wieder geringer, bis bei 25° wieder ein Minimum eintritt. Die Zersetzung dieses Körpers bietet hiernach ähnliche Erscheinungen dar, wie die des Siliciumsesquichlorürs (Troost u. Hautefeuille, C.-Bl. 1871. 610). Der Tellurwasserstoff verhält sich analog. (C. r. **74**. 980.)

H. C. Dibbits, Ueber die *Dissociation von Ammoniaksalzen in Lösung*. Im Jahre 1863 beobachtete Fittig (C.-Bl. 1864. 274), dass beim Kochen einer wässrigen Lösung von *Chlorammonium* eine beträchtliche Menge Ammoniak mit den Dämpfen entwich, während eine äquivalente Menge Salzsäure in der Retorte zurückblieb. Die dadurch dargethane Zersetzung des Chlorammoniums in wässrigen Lösungen beim Kochen hat Vf. nicht nur beim Salmiak weiter verfolgt, sondern dasselbe auch für eine Menge anderer Ammoniaksalze dargethan. Indem er eine abgewogene Quantität des reinen Ammoniaksalzes, das stets schwach sauer reagirte, mit einer abgemessenen Quantität reinen Wassers (frei von Ammoniak und frei von organischen Stoffen) kochte und das Destillat mittels eines Liebig'schen Kühlrohres auffing und jede Portion mit Salzsäure titrirte, fand er das Freiwerden von Ammoniak auch bei *salpetersaurem*, *schwefelsaurem* und *oxalsaurem Ammoniak*, besonders bei den beiden letzteren. Je grösser die Menge des Salzes bei gleichen Mengen des Wassers ist, um so mehr nimmt die Zersetzung zu; auch Zunahme der Wassermenge steigert andererseits die Quantität des entweichenden Ammoniaks. Bei dem Chlorammonium verflüchtigt sich nicht allein Ammoniak, sondern auch Salzsäure, aber in geringer Menge und erst später, so dass sie sich namentlich deutlich in den letzten Portionen des Destillates findet. Beim Kochen zweifach-schwefelsauren Ammoniaks (erhalten durch Lösung von schwefels. Ammoniakkrystallen in titrirter Schwefelsäure) verdampft kein Ammoniak; ebenso nicht bei zweifach- und vierfach-oxalsaurem Ammoniak. Dass die bei der Zersetzung des Chlorammoniums in wässriger Lösung entweichende Ammoniakmenge nicht unbeträchtlich ist, geht daraus hervor, dass beim Verdampfen einer Lösung von 1 Grm. Chlorammonium in 800 C.-C. Wasser das Destillat 9,7 Milligrm. Ammoniak (1 p. c. des gebrauchten Salzes) enthielt, ja bei schwefels. Ammoniak selbst 2,7 p. c., bei neutralem oxals. Ammoniak bis 48 p. c. Weiter fand aber Vf., dass auch bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft die vier Ammoniaksalze zersetzt werden. Bringt man in ein Platingefäss eines derselben mit etwas Wasser und klebt an den Deckel mittels eines Tropfen Wassers ein Stück rothes Lackmuspapier, so bläut sich dasselbe in ½ bis höchstens 1 Stunde. Neuerdings hat er dasselbe Verhalten auch für das *essigsaure Ammoniak* nachgewiesen. In dem Destillate findet sich auch hier Essigsäure und scheint die Menge des im Destillate auftretenden Ammoniaks der Concentration der Lösung zu entsprechen. Auch überzeugte sich Vf. davon, dass bei 0° die Zersetzung der Ammoniaksalze vor sich geht und beim Steigen der Temperatur immer zunimmt, indem er wie folgt verfuhr. In einen mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossenen Glaskolben brachte er eine bei möglichst niedriger Temperatur frisch bereitete, nahezu gesättigte Lösung des Ammoniaksalzes und liess dadurch langsam einen Wasserstoffstrom streichen, wobei sorgfältigst die Reinheit des Wasserstoffes überwacht war. In der einen Oeffnung des Korkes war eine rechtwinklig gebogene Röhre angebracht, die ein kleines Stück befeuchtetes rothes Lackmuspapier einschloss. Wurde nun der Kolben zunächst in schmelzendes Eis, dann allmälig in wärmeres Wasser von differenten Temperaturgraden gebracht, so konnte die Entwicklung des Ammoniaks an dem Lackmuspapiere natürlich deutlich verfolgt werden. (N. Jahrb. Pharm. **37**. 149.)

H. Ritthausen, Ueber das *Drehungsvermögen von Glutan- u. Aepfelsäure*. In seinen letzten Mittheilungen über die Glutaminsäure und Asparaginsäure, Zersetzungsproducte des Legumins und Conglutins beim Kochen mit Schwefelsäure (C.-Bl. 1869. 623) bemerkte Vf., dass über das Drehungsvermögen der aus diesen Säuren durch salpetrige Säure gebildeten Glutan- und Aepfelsäure ($C_5H_8O_5$ u. $C_4H_6O_5$) nicht mit Sicherheit entschieden werden konnte. Vor längerer Zeit schon ausgeführte Versuche mit grösseren Mengen Material als früher zur Verfügung stand, ergaben nun, dass beide Säuren, wie erwartet werden durfte, optisch activ sind und die Polarisationsebene links drehen. *Glutansäure.* 7,04 Grm. krystallisirte Säure (dieselbe war Monate lang über SO_3 getrocknet und bildete eine strahligkrystallinische feste Masse) wurden in Wasser zu 37,427 Grm. Flüssigkeit gelöst; 1 Thl. Lösung enthielt demnach 0,1881 Thl. Säure; das spec. Gew. der Lösung war 1,074 bei 25°. Zwölf Ablesungen ergaben bei 200 Mmtr. Röhrenlänge im Mittel —3,7° Ablenkung. Nach der Biot'schen Formel berechnet sich hieraus als specifisches Drehungsvermögen —9,15°. Da nach Landolt 1° Soleil 0,2172° der Kreistheilung am Wild'schen Polaristrobometer entsprechen, so ist die beobachtete Ablenkung in Wild'schen Graden —0,80° und das spec. Drehungsvermögen —1,98°. — *Aepfelsäure.* 4,718 Grm. krystallisirte Säure wurden in Wasser zu 28,41 Grm. Flüssigkeit von 1,067 spec. Gew. bei 25° gelöst; ein Gewichtstheil Flüssigkeit enthielt demnach 0,166 Grm. Säure. Zwölf Ablesungen bei 200 Mmtr. Röhrenlänge gaben im Mittel —2,2° Ablenkung u. berechnet sich hieraus das specifische Drehungsvermögen zu —4,74°. Pasteur bestimmte für wässrige Lösung von activer Aepfelsäure dasselbe zu —5,0°. Nach Wild'schen Graden ist die beobachtete Ablenkung —0,48° und das specifische Drehungsvermögen —1,04°. — Das Rotationsvermögen beider Säuren ent-

spricht bezüglich der Grösse der Ablenkung dem der Muttersubstanzen der Glutaminsäure und Asparaginsäure, für welche gefunden worden war: Glutaminsäure = + 34,7°, Asparaginsäure = + 25,16°. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 5. 354.)

3. Anorganische Chemie.

B. Renault, Ueber die reducirenden Eigenschaften des *Wasserstoffes* und der *Wasserdämpfe*. Wenn man Filtrirpapier mit der Lösung eines Sauerstoffsalzes des Silbers (Phosphat, Nitrat, Arseniit, Sulphat, Sulphit, Carbonat, Oxalat) tränkt und einen Wasserstoffstrom darauf bläst, so wird das Silber rasch in metallischem Zustande abgeschieden und das Papier schwärzt sich augenblicklich. Diese Erscheinung tritt nicht ein bei Anwendung von Chlorür, Bromür, Jodür, Cyanür und Sulphocyanür. Schreibt man mit einer Tinte, welche Chlor- oder Bromkalium oder auch Chlor- oder Bromammonium enthält auf ein vorher mit Höllensteinlösung imprägnirtes und leicht paraffinirtes (mit einer Lösung von 2 Grm. Paraffin in 100 Grm. Petroleumäther getränktes) Papier und lässt dann den Wasserstoff einwirken, so schwärzt sich das Papier mit Ausnahme der Schriftzüge. Aehnliche Erscheinungen treten ein, wenn man statt des Wasserstoffes Stickstoff oder Kohlensäure anwendet, welche Gase man vorher durch eine Röhre mit Phosphorstücken geleitet hat. Die Quantität des Phosphors, die sich auf diese Weise in dem Gase auflöst, ist sehr unbedeutend. Vf. fand bei Temperaturen von 4°, 15° und 17° in 10 Litern Kohlensäure ungefähr 0,8, resp. 1,1 und 1,2 Milligrm. Phosphor. (C. r. 74. 984.)

C. Rammelsberg, Ueber das *Verhalten der Bleikammerkrystalle gegen Wasser*. Diese Verbindung, welcher die Formel $HSNO_5$ zukommt, bildet sich auf verschiedene Weise: durch Einwirkung von Schwefelsäure auf salpetrige Säure; durch Einwirkung von Schwefelsäure auf sogen. Untersalpetersäure, und endlich durch Einwirkung von schwefliger Säure auf überschüssiges Stickstoffdioxyd bei Gegenwart von wenig Wasser. Die letzte Weise ist bekanntlich diejenige, auf welche sich die Verbindung bei dem Processe der Schwefelsäurefabrication erzeugt, für welchen sie seit langer Zeit grosse Bedeutung erlangt hat. In dem Verhalten derselben zu Wasser weichen die vorhandenen Angaben verschiedener Beobachter von einander ab. A. Rose, welcher durch Einleiten von Stickstoffoxyd in Schwefels. (bei Abschluss der Luft) eine Absorption von jenem und zuletzt die Bildung eines festen weissen Körpers beobachtete, fand, dass dieser ebenso, wie der aus Schwefelsäureanhydrid und Stickstoffoxyd dargestellte (A. Rose's schwefels. Stickstoffoxyd) und wie die Bleikammerkrystalle beim Auflösen in Wasser Stickstoffoxyd entwickelt, dass aber die Auflösung aller dieser Substanzen keine Salpeters. enthält, weshalb er sie für Verbindungen von Schwefelsäure mit Stickstoffoxyd erklärte. Die Prüfung auf Salpetersäure bestand darin, dass die kurze Zeit gekochte Auflösung mit Schwefelsäure und Eisenvitriol keine Färbung hervorbrachte. Sie hatte dann auch die Eigenschaft verloren, übermangans. Kali zu entfärben, was A. Rose als ein Zeichen betrachtete, dass das aufgelöste Stickstoffoxyd vollständig ausgetrieben war. Diese Angaben sind in mehr als einer Hinsicht auffällig. Zunächst die Absorption des Stickstoffoxydes durch Schwefelsäure. Auch O. Henry und Plisson haben diese Thatsache behauptet, während Berzelius und Gay-Lussac ganz im Gegentheile jede Wirkung beider Körper in Abrede stellen. Auch Vf. hat zu verschiedenen Zeiten reines Stickstoffoxydgas durch Schwefelsäure geleitet, aber niemals eine Absorption wahrnehmen können. Auf des Vf.'s Veranlassung hat

Philipp Versuche ausgeführt, welche ergaben, dass die Bleikammerkrystalle beim Auflösen in Wasser etwa 1/4 ihres Stickstoffes als Stickstoffoxyd verlieren. Der Rest des Stickstoffes ist nicht blos in Form von Salpetersäure vorhanden, sondern die Auflösung enthält neben dieser noch eine bedeutende Menge salpetriger Säure, welche selbst nach längerem Kochen nicht vollständig verflüchtigt werden kann. (Ber. Chem. Ges. 5. 310.)

Tommasi hat durch Einwirkung von *Untersalpetersäure auf eine siedende Lösung von zweifach-chromsaurem Kali in rauchender Salpetersäure* ein Salz von der Zusammensetzung $[(CrO_2)_3(CrO_4)_3K_2O]H_2O$ erhalten. Die Verbindung stellt ein amorphes violetbraunes, geschmack- und geruchloses Pulver dar; spec. Gew. 2,28 bei 14°; vollkommen unlöslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure etc.; über 300° erhitzt, schmilzt sie u. zersetzt sich in Chromoxyd, Sauerstoff, zweifach-chromsaures Kali und Wasser. Salpetersäure ist bei gewöhnlicher Temperatur fast ohne Einwirkung, beim Erwärmen wird ein Theil der Verbindung unter Umwandlung in Chromsäure gelöst. Kalte Schwefelsäure ist ohne Einwirkung, in der Wärme löst sie das Salz leicht mit grünlicher Farbe; wird diese Lösung mit Ammoniak neutralisirt, so entsteht neutrales chromsaures Ammonium; wässrige schweflige Säure löst geringe Mengen des Salzes; conc. siedende Salzsäure löst es vollständig unter Entwicklung von Chlor. (C. r. 74. 987.)

E. Drechsel, Vorläufige Mittheilung über einige *Reactionen der Pyroschwefelsäure*. Wenn man fein gepulvertes pyroschwefels. Kali (das Salz wurde einfach dargestellt durch Erhitzen von geschmolzenem sauren schwefels. Kali bis zur gelinden Rothgluth und Erkaltenlassen) mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulphhydrat einige Zeit zum Kochen

erhitzt, so enthält der Rückstand bedeutende Mengen von unterschwefligsaurem Salze. Man kann dasselbe sehr leicht nachweisen, indem man den Rückstand zunächst ein paar Mal mit Alkohol wäscht, in kaltem Wasser löst und schnell mit einem Ueberschusse von kohlens. Cadmiumoxyd zusammenbringt. Dieses letztere zersetzt alles etwa noch in der Lösung befindliche alkalische Schwefelmetall unter Bildung von kohlens. Alkali. Filtrirt man von dem überschüssigen Cadmiumsalze ab, so kann man mit dem Filtrate alle Reactionen auf unterschweflige Säure machen; säuert man mit Salzs. an und erhitzt, so entweicht schweflige Säure und Schwefel scheidet sich ab; mit Eisenchlorid erhält man die charakteristische rothviolette Färbung und mit Silberlösung einen weissen, sehr schnell dunkel werdenden Niederschlag. Erhitzt man ferner pyroschwefels. Kali mit einer alkoholischen Lösung von Aethyloxyd-Natron längere Zeit zum Sieden, so bildet sich ziemlich viel ätherschwefels. Salz. Da dieses Salz in absolutem Alkohol nicht löslich ist, so verfährt man zur Nachweisung desselben auf folgende Weise. Nachdem man längere Zeit gekocht hat, setzt man zu der siedenden Flüssigkeit nach und nach so viel Wasser hinzu, dass der Alkoholgehalt derselben auf 70—75 p. c. sinkt, erhält noch einige Zeit im Sieden, filtrirt und dampft ein. Das hierbei hinterbleibende Salz enthält kohlens., ätherschwefels. und ganz geringe Spuren schwefels. Kali, resp. Natron. Weingeist zieht hauptsächlich das ätherschwefels. Salz aus, welches unter dem Mikroskope in rhombischen Täfelchen krystallisirt erhalten wird; die verdünnte wässrige Lösung des Salzes gab mit etwas Salzsäure und Chlorbarium nur eine äusserst geringe Trübung; beim Kochen dagegen schieden sich nach und nach ziemlich reichliche Mengen von schwefels. Baryt aus, herrührend von der Zersetzung der Aetherschwefelsäure. Beim Erhitzen des trocknen Salzes auf dem Platinbleche entwickelte sich ein angenehm ätherischer Geruch; gleichzeitig schwärzte sich die Masse. Die beiden besprochenen Reactionen lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$\begin{matrix} SO_2 \\ S\Theta_2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} \Theta K \\ \Theta \\ \Theta K \end{matrix}\right. + 2KSH - S\Theta_2\left\{\begin{matrix} \Theta K \\ \Theta K \end{matrix}\right. + \underbrace{S\Theta_2\left\{\begin{matrix} \Theta K \\ SK \end{matrix}\right.}_{\text{unterschwefligs. Kali}} + H_2S$$

$$\begin{matrix} S\Theta_2 \\ S\Theta_2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} \Theta K \\ \Theta \\ \Theta K \end{matrix}\right. + C_2H_5\Theta Na = S\Theta_2\left\{\begin{matrix} \Theta K \\ \Theta Na \end{matrix}\right. + \underbrace{S\Theta_2\left\{\begin{matrix} \Theta K \\ \Theta C_2H_5 \end{matrix}\right.}_{\text{ätherschwefels. Kali.}}$$

Beide beruhen auf der Spaltung der Pyroschwefelsäure; Vf. gedenkt die Versuche fortzusetzen und gleichzeitig Parallelversuche mit gewöhnlichem sauren schwefels. Kali anzustellen, um so den Beweis zu liefern, dass Schwefels. u. Pyroschwefels. wirklich zwei durch bestimmte Reactionen von einander unterschiedene Säuren sind. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 5. 367.)

Sidney A. Norton hat das *neue Platinchlorid*, über welches er bereits früher (C.-Bl. 1871. 67) berichtete, genauer untersucht und für dasselbe die Formel $PtCl_4 + 5H_2\Theta$ aufgestellt. Man kann das Salz als Verbindung von 1 Mol. Platinchlorid mit 5 Mol. Wasser betrachten; doch hält es die Wassermoleküle verschieden fest gebunden. Beim Erhitzen auf 100° giebt es ungefähr 16 p. c. Wasser aus, welche Menge etwa 4 Mol. Wasser entspricht. Bei vorsichtigem stärkeren Erhitzen hinterbleibt Platinchlorür. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 5. 365.)

4. Organische Chemie.

E. Reboul hat die *Identität des bromirten Bromhydrates und Jodhydrates des Propylens mit dem Dibromhydrate und Jodobromhydrate des Allylens* dargethan und ausserdem das *Dibromhydrat des Acetylens* dargestellt. (C. r. 74. 949; C.-Bl. 1872. 243. 244.)

A. Clermont hat einige *Salze der Trichloressigsäure* dargestellt: *Kalisalz*, $KaO,C_4Cl_3HO,C_4Cl_3O_3$. Schöne durchscheinende Octaëder, unveränderlich, bei gelindem Erhitzen reichlich weisse Dämpfe von Trichloressigsäure ausstossend. — *Nickelsalz*, $C_4Cl_3O_3,NiO + 4HO$. Prismatische, zu strahlenförmigen Gruppen vereinigte Krystalle. — *Magnesiasalz*, $C_4Cl_3O_3$, $MgO + 4HO$. Zerfliessliche Krystalle. — *Lithiumsalz*, $C_4Cl_3O_3,Si\Theta + 4HO$. Prismatische Krystalle, an der Luft sehr rasch zerfliessend. (C. r. 74. 942.)

P. v. Rakowski, Ueber *Naphtalincarboxylsäureamid*. Bei Darstellung von Naphtoësäure nach der Merz'schen Methode (C.-Bl. 1870. 514) aus Naphtalincyan durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge, blieb beim Ausziehen des Rückstandes mit Wasser nicht Naphtalin zurück, wie Merz angiebt, sondern ein in Alkohol schwer löslicher, gelblich weisser Körper, der in weissen Nadeln sublimirte und sich an der Luft röthlich färbte. Die Analyse desselben ergab die Formel des Naphtalincarboxylsäureamides: $\Theta_{10}H_7\Theta\Theta NH_2$. Die Bildung dieser Verbindung aus Naphtalincyan durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge kann man durch

$$2C_{10}H_7CN + 3H_2O = \underbrace{C_{10}H_7COOH}_{\text{Naphtoës.}} + \underbrace{C_{10}H_7CONH_2}_{\text{Naphtoësäureamid}} + NH_3$$

versinnlichen. Das auf diese Weise erhaltene Naphtoësäureamid stimmt, was die Löslichkeitsverhältnisse betrifft, mit dem von Hofmann (C.-Bl. 1868. 229) aus Naphtalincarboxylsäurenitril durch Lösung in alkoholischer Natronlauge und Fällen mit Wasser erhaltenen überein. Der Schmelzp. dagegen differirt wesentlich, indem Hofmann einen Schmelzpunkt von 244° angiebt, während Vf. denselben, so weit bei dem geringen Materiale eine Bestimmung desselben möglich war, bei 128° fand. Weitere Eigenschaften des Körpers sind: Schwerlöslichkeit in kochender verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure und Herauskrystallisiren nach dem Erkalten ohne Zersetzung. (Ber. Chem. Ges. 5. 318.)

Peter Griess, Ueber *Amidodracylsäure* und *Carboxamidodracylsäure*. Ganz ebenso, wie beim Zusammenschmelzen gleicher Theile von Amidobenzoësäure und Harnstoff eine Mischung von Uramidobenzoësäure und Carboxamidobenzoësäure entsteht (C.-Bl. 1871. 775), wird aus Amidodracylsäure und Harnstoff ein Gemenge von Uramidodracylsäure und Carboxamidodracylsäure erhalten. *Uramidodracylsäure*, $C_8H_8N_2O_3 = C_7H_5\left(\begin{matrix}CO\\H_3\end{matrix}\right\}N_2)'O_2$, krystallisirt ohne Wasser in weissen länglichen glänzenden Blättchen, welche selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich und in kaltem fast unlöslich sind. Von heissem Alkohol wird sie viel leichter aufgenommen, von Aether aber fast gar nicht. Ihr Bariumsalz bildet kleine weisse, schon in kaltem Wasser sehr leicht lösliche Blättchen, welche im lufttrocknen Zustande nach der Formel $(C_8H_7N_2O_3)_2Ba$ zusammengesetzt sind. Ihr Silbersalz ist ein weisser krystallinischer Niederschlag. Mit diesen Eigenschaften erhält man die Säure nur dann, wenn man bei deren Darstellung nur ganz im Kleinen arbeitet, bei grösseren Mengen erhält man eine Uramidodracylsäure, die in mehrfacher Hinsicht von der vorigen beträchtlich abweicht: Sie krystallisirt in sehr kleinen rundlichen Gebilden, welche bei mikroskopischer Betrachtung eine gewisse Aehnlichkeit mit Hefezellen zeigen. Diese letztere Modification entsteht auch, wenn man in derselben Weise wie Menschutkin die Uramidobenzoësäure dargestellt hat, cyans. Kali auf salzs. Amidodracyls. einwirken lässt. — *Carboxamidodracylsäure*, $C_{15}H_{12}N_2O_5 = \begin{matrix}C_7H_5H\\(CO)\\C_7H_5H\end{matrix}\begin{matrix}\left.\right\}NO_2\\ \\ \left.\right\}NO_2.\end{matrix}$ Diese zweite, bei der Einwirkung von Harnstoff auf Amidodracylsäure entstehende Säure zeigt die grösste Aehnlichkeit mit der ihr isomeren Carboxamidobenzoësäure. Sie krystallisirt wie die letztere in sehr kleinen Nädelchen, welche in allen neutralen Lösungsmitteln ebenfalls fast ganz unlöslich sind. Ihr Bariumsalz wird in weissen krystallinischen Körnern abgeschieden, wenn man die verdünnte ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorbarium versetzt. Es enthält kein Krystallwasser und ist nach der Formel $(C_{15}H_{10}N_2O_5)Ba$ zusammengesetzt. Das Silbersalz ist ein weisser amorpher Niederschlag. Vf. bemerkt, dass es ihm nicht gelungen ist, nach der angegebenen Methode auch die *Anthranilsäure* in eine entsprechende Uramidosäure überzuführen, noch konnte er auf diese Weise daraus eine der Carboxamidobenzoësäure und Carboxamidodracylsäure isomere Säure erhalten. Wird nämlich Harnstoff mit Anthranilsäure zusammengeschmolzen, so findet folgende Reaction statt: $C_7H_4NO_2 + COH_4N_2 = C_8H_6N_2O_2 + NH_3 + H_2O$. Vf. hat schon früher (C.-Bl. 1869. 869) darauf aufmerksam gemacht und angegeben, dass die dabei entstehende Verbindung $C_8H_6N_2O_2$ identisch sei mit derjenigen, die sich bildet, wenn man den, durch Einwirkung von Cyan auf eine alkoholische Lösung von Anthranilsäure erhaltenen Aether, $C_7H_5(CN)NO.(C_2H_5)O$, mit Salzsäure zersetzt. Um die der Anthranilsäure entsprechende Uramidosäure zu gewinnen, war noch die Einwirkung von cyans. Kali auf salzs. Anthranilsäure zu versuchen. Vf. hat diesen Versuch angestellt und dabei eine in weissen, sehr kleinen Nädelchen krystallisirende Säure erhalten, welche die gewünschte Verbindung zu sein scheint. Später gedenkt er Näheres darüber zu berichten. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 5. 369.)

A. Ladenburg, Ueber die *Silicoheptylreihe* (Forts. von C.-Bl. 1872. 5.) *Triäthylsilicolessigsäther* (Silicoheptylessigäther) wird erhalten, wenn man Triäthylsilicoläther (*Silicoheptyläther*) mit Acetanhydrid einige Zeit im zugeschmolzenen Rohre auf 280° erhitzt. Die Reaction geht vor sich nach:

$$SiC_6H_5OC_2H_5 + (C_2H_3O)_2O = SiC_6H_{15}OC_2H_3O + C_2H_5OC_2C_2H_3O.$$

Er ist eine bei 168° siedende Flüssigkeit, welche angenehm ätherisch und nur schwach nach Campher und Essigs. riecht. Dampfdichte 164,7 (ber. 174); spec. Gew. 0,9039 bei 0°; zersetzt sich beim Stehen an feuchter Luft. Zersetzung in die Componenten, Silicol und Essigsäure findet durch kohlensaures Natron nicht statt, sondern erst durch längeres Erwärmen mit Natroncarbonat. Diese Reaction giebt eine ebenso gute Methode zur Darstellung des Silicols, wie die zuerst benutzte, mit Hülfe von Chloracetyl und wässrigem Ammoniak. — Die Natriumverbindung, $SiC_6H_{15}OCO_2Na$ (dem äthylkohlens. Natron entsprechend) wird erhalten, wenn man trockenes Natrium in mit trockenem Aether verdünntes Silicol bringt.

Die Substanz zerfliesst an der Luft und selbst über Schwefels., indem sie unter Wasseraufnahme in Silicol und kohlens. Natron zerfällt. Eine ähnliche Zersetzung tritt beim Erwärmen ein: Siliciumheptyloxyd destillirt ab und kohlens. Natron bleibt zurück. Dies ist die erste Silicium, Kohlenstoff und Natrium enthaltende Verbindung, welche beim Glühen nicht kiesels., sondern kohlens. Natron als Rückstand liefert. Bei der leichten Zersetzlichkeit der Substanz ist dies Verhalten weniger auffallend, doch wird man sich mit der Idee vertraut machen müssen, dass auch ähnlich zusammengesetzte beständige Körper darstellbar sind, welche dasselbe Verhalten zeigen und für die der früher gebräuchliche Ausdruck „das Silicium befindet sich im Radical" recht bezeichnend wäre. Triäthylsilicol wird von Phosphorsäureanhydrid sehr heftig angegriffen, durch Erwärmen im Wasserbade wird die Reaction zu Ende geführt, dann Wasser zugesetzt, das Oel getrennt, gewaschen, getrocknet und destillirt. Es besitzt den Siedepunkt und die Zusammensetzung des Siliciumheptyloxyds und ist wie dieses in conc. Schwefelsäure löslich. merkwürdiger Weise hat es nicht den unangenehmen Geruch. Trotzdem glaubt Vf. einstweilen Identität mit der von Friedel und Craft's (Ann. chim. phys. [4] **19.** 5) entdeckten Verbindung annehmen und die Reaction durch folgende Gleichung formuliren zu müssen: $2SiC_6H_{15}OH - H_2O = (SiC_6H_{15})_2O$. Dieselbe geruchlose Verbindung erhält man bei der Zersetzung des Siliciumtriäthylchlorids mit Kali. Triäthylsilicol löst sich in Schwefelsäure und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein Oel ab, welches über 200° siedet und Siliciumheptyloxyd zu sein scheint. Erhitzt man mit rauchender Schwefelsäure, so entsteht eine lebhafte Reaction. Neben schwefliger Säure entweichen mit leuchtender Flamme brennbare Gase. Der Rückstand in Wasser gegossen scheidet einen festen Körper ab, der in warmer Kalilauge löslich ist und aus dieser Lösung HCl nicht, wohl aber nach Zusatz von NH_3 beim Eindampfen abgeschieden wird. Die Verbindung ist silicium- und kohlenstoffhaltig und wie die Analyse zeigte Silicopropionsäure. Die Reaction lässt sich daher ausdrücken durch folgende Gleichung:

$$Si(C_2H_5)_3OH + SO_3 = SiC_2H_5O_2H + 2C_2H_4 + H_2 + SO_2.$$

Die Schwefels. wirkt also oxydirend und das Triäthylsilicol verhält sich dabei vollständig wie ein tertiärer Alkohol (Butlerow C.-Bl. 1872. 2.) Durch die gewöhnlichen Oxydationsmittel (Chroms. oder übermangans. Kali) wird das Silicol nicht verändert. Brom wirkt in der Kälte nicht auf den Silicoheptylalkohol ein; lässt man aber zu erhitztem Silicol Brom tropfenweise zutreten, so verschwindet die Farbe desselben und HBr entweicht. Das bromhaltige Product ist nicht unzersetzt destillirbar, es ist gegen Wasser und selbst gegen Kaliumacetat bei 120° beständig; dagegen giebt es sein Halogen beim Erwärmen mit alkoholischem Kali leicht ab. Das aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällte und getrocknete Oel siedet zwischen 150 und 250° und ist daher zur Analyse ungeeignet. Schliesslich erwähnt Vf., dass auch der Silicoheptyläther durch Zinkäthyl und Natrium angegriffen wird, dass dabei aber wider Erwarten kein Siliciumäthyl gebildet wird, wenigstens hat Vf. bis jetzt keinen in H_2SO_4 unlöslichen Körper erhalten. Dagegen entsteht eine weit niedriger siedende Flüssigkeit, über deren Natur Vf. berichten wird. (Ber. chem. Ges. **5.** 319.)

W. Dittmar hat die von Ritthausen durch Behandlung der Glutaminsäure mit salpetriger Säure erhaltene *Glutansäure* von Neuem dargestellt und einer genaueren Untersuchung unterworfen. Aus den von Ritthausen ermittelten Thatsachen (C.-Bl 1868. 524; 1869. 632) ergiebt sich mit ziemlicher Sicherheit, dass die Glutansäure eines der C_5 im Mol. enthaltenden Homologen der Aepfelsäure ist, soweit also zusammenfällt mit den drei Homomalsäuren, die man aus den Pyrogensäuren der Citronensäure dargestellt hat; und lag es deshalb nahe zu vermuthen, dass sie mit einer derselben identisch sein möge. Zur Entscheidung dieser Frage beabsichtigte Vf. Anfangs, ausser der Säure selbst, noch eine Reihe ihrer Salze darzustellen und zu untersuchen und die Resultate zunächst mit den von Swarts für seine Itamals. gefundenen zu vergleichen. Aber leider führten alle von ihm in dieser Richtung ausgeführten Versuche zu unbefriedigenden Resultaten, indem es nicht gelang, die Säure krystallisirt zu erhalten und da auch die sämmtlichen Glutanate, die Vf. dargestellt hat, im Exsiccator zu eigenschaftslosen Massen eintrockneten. Vf. hat deshalb, um das einmal vorhandene Material nützlich zu verwenden, das Verhalten der Glutansäure zu Jodwasserstoff untersucht. Nach einer eingehenden Beschreibung der Darstellungsmethode beschreibt er diese Versuche wie folgt. Die Reduction der Glutansäure wurde immer in der Art ausgeführt, dass man eine vorher im Wasserbade möglichst weit conc. Säureprobe in ihrem vierfachen Gewichte einer bei gewöhnlicher Temperatur völlig mit Gas gesättigten wässrigen Jodwasserstoffsäure löste, und die Lösung im zugeschmolzenen Rohre ca. 8 Stunden lang einer Temperatur von 120° aussetzte. Um aus dem Reactionsproducte zunächst die Hauptmasse des eliminirten Jods zu entfernen, wurde dasselbe mit Wasser stark verdünnt und in einer Retorte unter zeitweiligem Ersatze des verdampften Wassers so lange gekocht, als sich noch violette Dämpfe zeigten. Ein continuirlich durch die Mischung gehender Strom von Kohlensäure diente zur Abhaltung des atmosphärischen Sauerstoffes und zur Verhinderung des sonst unfehlbar eintretenden heftigen Stossens der siedenden Masse. Aus dem (noch

jodhaltigen) Rückstande kann man einen Theil der vorhandenen *Desoxyglutansäure* mittels Aether ausschütteln. Aber selbst nach 4 bis 5maliger Wiederholung dieser Operation mit erheblichen Aethermengen befindet sich der grösste Theil der Säure noch im wässrigen Rückstande. Das Verfahren wurde deshalb bald verlassen und durch das folgende ersetzt. Man sättigt die von der Hauptmasse des Jods, so wie angegeben, befreite Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt, erwärmt, bis das noch vorhandene Jod theils verflüchtigt, theils in Jodit + Jodat übergeführt ist, filtrirt und erhält so eine Lösung, die nur noch Jodid und Desoxyglutanat enthält. Die beiden Salze lassen sich leicht dadurch trennen, dass man ihre conc. Lösung mit dem mehrfachen Volum starken Alkohols vermischt. Das Desoxyglutanat scheidet sich dann — nach mehrstündigem Stehen fast vollständig — als krystallinischer Niederschlag ab, der durch Waschen mit Alkohol fast absolut jodidfrei erhalten wird. Behufs weiterer Reinigung wird das Präparat entweder noch ein zweites Mal aus wässriger Lösung mit Alkohol gefällt, oder aus Wasser umkrystallisirt. Das aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten sich abscheidende Salz bildet kleine wasserhelle Nadeln von der Zusammensetzung, $Ɵ_5H_6Ba''Θ_4.5H_2Θ$, die schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich sind. Das Krystallwasser geht zum Theil schon beim Liegen an der Luft weg; leicht und vollständig im trocknen Luftstrome bei 100°. Aus dem Barytsalz erhält man leicht das Bleisalz und das Silbersalz durch Doppelzersetzung mittels, beziehungsweise, essigs. Bleies und salpetersauren Silbers. Es wurden ferner dargestellt das Kalksalz und das Ammoniaksalz. Für die Darstellung der freien *Desoxyglutansäure* wurde Anfangs vom Baryt- oder Bleisalze ausgegangen und diese mit Schwefelsäure zersetzt. Später fand man es vortheilhafter, die Säure aus ihrem Silbersalze abzuscheiden, da dieses aus selbst jodidhaltigem Barytsalze leicht, durch fractionirende Fällung mittels Silbersalpeters, rein erhalten werden kann. Die Desoxyglutansäure, obgleich sie in Wasser sehr leicht löslich ist, krystallisirt ausserordentlich leicht und zeigt namentlich eine auffallende Neigung, grosse Krystalle zu bilden. Mehrere Male sah Vf. in Lösungen, die nur wenige Grm. Substanz enthielten, wohlausgebildete Krystallindividuen von bis zu 1 Cm. Länge und Breite und mehreren Mm. Dicke entstehen. Die Krystalle wurden durch **vom Rath** gemessen: dieselben sind monoklin; Klinoaxe (a.): Orthoaxe (b): Verticalaxe (c): = 2,6841 : 1 : 2,065; Neigung der Klinoaxe zur Verticalaxe = 96° 45; beobachtete Formen: ∞P, — P ∞, oP, ∞P ∞. Die Krystalle bleiben, im Vacuum über Schwefelsäure aufbewahrt, klar und durchsichtig. Die Zusammensetzung der getrockneten Substanz entspricht der Formel $Ɵ_5H_8Θ_4$. Die *Desoxyglutansäure* ist, ebenso wie die Pyroweinsäure, in Wasser, Alkohol, Aether sehr leicht löslich. Sie schmilzt im Capillarrohre um 97°. Eine grössere Quantität, im Destillationskölbchen stärker erhitzt, gerieth bei ca. 238° in sehr unregelmässiges stossendes Sieden, während das Thermometer rasch höher und höher stieg. Bei 300° wurde der Versuch abgebrochen. Es war im Ganzen sehr wenig wirklich überdestillirt. Der etwas braun gefärbte Rückstand schmolz allmälig zwischen 78 und 85°. Der Schmelzp. der ursprünglichen Substanz war zu 96° bestimmt worden. Offenbar hatte sich die Säure theilweise zersetzt und zwar im Wesentlichen wohl, der Pyroweins. analog, in Anhydrid und Wasser. Durch einen besonderen Versuch hat sich Vf. überzeugt, dass bei dem in Rede stehenden Process keine Kohlensäure entsteht, ein Zerfallen in $ƟΘ_2 + Ɵ_4H_8Θ_2$ also nicht eintritt. Aus den Resultaten dieser Untersuchungen schliesst Vf., dass die Desoxyglutansäure mit der Pysoweinsäure nicht identisch, sondern nur isomer ist. Hiernach wäre es so gut wie bewiesen. — Vf. beabsichtigt durch weitere Untersuchungen die Ursache der Verschiedenheit der Desoxyglutansäure von der Pyroweinsäure festzustellen. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 5. 338.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

J. Boussingault, Ueber den *Sorbit*, eine zuckerartige Substanz in den Vogelbeeren. Vf. hat aus den Vogelbeeren einen Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_{12}$ isolirt, welchen er Sorbit nennt. Derselbe ist beinahe unlöslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und daraus beim Erkalten in durchscheinenden opalisirenden warzenförmigen Massen sich abscheidend. Aus einer wässrigen Lösung erhält man den Körper in perlmutterglänzenden Krystallen von der Formel $C_{12}H_{15}O_{13}$, welche demnach ein Aeq. Wasser mehr einschliessen, dieses jedoch über 100° abgeben. Der Sorbit würde hiernach isomer mit dem Mannit und dem Dulcit sein, aber er unterscheidet sich von diesen durch mehrere Eigenschaften: Er schmilzt im wasserhaltigen Zustande bei 102°, im wasserfreien bei 110—111° (Mannit bei 165°, Dulcit bei 182°); der Sorbit giebt mit Wasser einen Syrup, aus welchem sich Krystalle erst nach längerer Zeit ausscheiden (eine wässrige Lösung von Mannit besitzt keine Syrupsconsistenz); der Sorbit krystallisirt in so feinen Krystallen, dass es schwer ist, seine Gestalt zu bestimmen (Mannit giebt quadratische Prismen, der Dulcit schiefe rhombische Prismen); der Sorbit ist inactiv und reducirt die Kupferlösung nicht; durch Schwefelsäure wird er nicht verkohlt, sondern aufgelöst, und wenn dann die Schwefelsäure durch

kohlens. Baryt gesättigt wird, so erhält man ein lösliches Barytsalz, dessen Natur Vf. noch genauer zu untersuchen gedenkt. (C. r. **74**. 939.)

S. Cloez und Fr. Guignet, Untersuchungen über das *chinesische Grün* (Lokao). Das chinesische Grün ist ein wirklicher Lack mit einem mineralischen Substrat, bestehend aus Kalk, Thonerde und Eisenoxyd. Beim Glühen hinterlässt es 26,2% eines graulichen Rückstandes. Kaltes Wasser löst nur sehr geringe Mengen davon auf. Durch Lösungen von kohlensaurem Natron oder Kali dagegen wird der Farbstoff leicht gelöst, aber er ändert sich zu gleicher Zeit und das durch Wasser aus der conc. alkalischen Lösung niedergeschlagene Product ist nur noch ein unreiner Lack. Nach vielen Versuchen ist es den Vft. gelungen den vollkommen reinen Farbstoff abzuscheiden: In 4 Litern destillirten Wassers löst man 100 Grm. reinen kohlensauren Ammoniak und setzt dieser Lösung 100 Grm. grob gepulverten Lokao hinzu. Nach 4 Tagen erscheint die Flüssigkeit tief blaugrün; man filtrirt und dampft im Wasserbade in einer flachen Schale ab, bis alles überschüssige kohlens. Ammoniak verjagt ist. So erhält man 60% eines blauen in Wasser vollkommen löslichen Stoffes, welcher eine Verbindung des reinen Farbstoffes, den Vff. Lokain nennen, mit Ammoniak darstellt. Dieses Resultat bestätigt die Beobachtungen von Persoz, nach dem das vollkommen reine chinesische Grün nicht grün, sondern blau ist. Das ammonikalische Lokain verhält sich wie ein wirkliches Ammoniaksalz. Es ist übrigens noch nicht vollkommen rein, sondern hinterlässt beim Glühen 1 p. c. mineralischer, aus Thonerde und geringen Mengen von Eisenoxyd bestehende Substanz. Um es in reinerem Zustande zu erhalten, fügt man der Lösung des chinesischen Grüns in kohlens. Ammoniak Alkohol hinzu, worauf ein tiefblauer Niederschlag erhalten wird, den man mit Alkohol auswäscht. Dieser hinterlässt beim Glühen nur noch eine geringe Spur mineralischen Rückstandes. Der zum Auswaschen benutzte Alkohol enthält verschiedene braune Substanzen und eine gewisse Menge Glykose gelöst. Die Zusammensetzung des ammoniakalischen Lokains ist, $C_{56}H_{33}O_{3}$, NH_4O. Das reine Lokain wurde hiernach die Formel, $C_{56}H_{34}O_{34}$ haben und als eine schwache Säure zu betrachten sein. — Wenn man das ammoniakalische Lokain mit 20fach verdünnter Schwefelsäure behandelt, so spaltet es sich sehr glatt in einen röthlich braunen in der Säure unlöslichen Körper, in lösliche Glykose und eine andere ebenfalls lösliche und durch essigs. Blei fällbare Substanz. Der unlösliche Körper lässt sich durch Auswaschen mit Wasser und Alkohol leicht reinigen. Vf. nennt ihn Lokaetin und giebt ihm nach seinen Analysen die Formel, $C_{18}H_8O_{10}$; er ist der Ansicht, dass das Lokaetin sich zum ammoniakalischen Lokain so verhält, wie die Gallussäure zur Gerbsäure oder wie das Rhamnetin zum Rhamnin. Hiernach wäre das Lokain ein Glykosit. Das Lokaetin bildet sich ferner nach mehrstündigem Erhitzen des ammoniakalischen Lokains auf 110°, aber die Spaltung ist nicht vollständig: Man erhält erhält eine sehr reine violette, in kaltem und warmem Wasser, sowie in kohlens. Ammoniak vollkommen unlösliche Substanz, die sich durch Auswaschen leicht reinigen lässt. Das Lokaetin ist in Wasser sehr wenig löslich, und schwillt darin wie Traganth auf. Die geringsten Mengen von Alkali färben es violett. Es wird wie auch das Lokain selbst durch Schwefelammonium reducirt, bildet rothe, wenig lösliche Flocken, welche bei Berührung mit der Luft wieder violet werden. Das Lokaetin wird selbst durch verdünnte Salpetersäure bei 100° leicht angegriffen. Dabei entsteht eine reichliche Menge Oxalsäure und eine gelbe krystallisirbare Substanz mit sehr intensivem Färbevermögen. Dieselbe ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether; sie unterscheidet sich bestimmt von der Pikrinsäure und besitzt keinen bitteren Geschmack. Conc. Schwefelsäure löst das Lokaetin in der Kälte leicht zu einer tiefpurpurbraunen Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser einen braunen in angesäuertem Wasser und Alkohol unlöslichen Niederschlag giebt. Durch schwache alkalische Laugen wird letzterer in eine dunkelgrüne, in Alkohol lösliche Substanz umgewandelt, welche bei der Analyse Zahlen für die Formel $C_{18}H_6O_8$ gab. (C. r. **74**. 994.)

Jules Lefort, macht über die *Vertheilung des Atropins in den Blättern und der Wurzel der Tollkirsche* folgende Angaben: Das Alkaloid ist in den Blättern vor dem Blühen etwas reichlicher als nach dem Blühen enthalten. Die Blätter müssen daher immer zwischen der Blüthezeit und der Fructification gesammelt werden. Cultivirte und wildwachsende Pflanzen geben zur nämlichen Zeit dieselbe Ausbeute. Der Gehalt der Wurzel an Atropin variirt ausserordentlich. Junge Wurzeln geben mehr Atropin als 2—3 Jahre alte, weil der Rindentheil bei letzteren geringer ist. (Gaz. méd. de Paris. **47**. 433.)

R. Pott, *Oxydationsversuche mit übermangansaurem Kali auf Conglutin aus Lupinen.* Noch ehe die Arbeiten von O. Loew und Tappeiner (über die Zersetzung des Eiweisses durch übermangans. Kali) (C.-Bl. 1870. 807; 1872. 21) dem Vf. bekannt waren, hatte er sich bereits längere Zeit mit den Oxydationsproducten des Conglutins, die durch Einwirkung von übermangansaurem Kali auf dasselbe erhalten wurden, beschäftigt. Als Oxydationsproducte wurden ausser Blausäure, Ammoniak und Kohlensäure gefunden: 1. eine caseinähnliche Substanz; nur theilweise in Wasser löslich, auch nicht gänzlich in der Wärme; in Essigs. löslich, leichter in der Wärme; in Kali leicht, in Alkohol von 88 p. c. nur zum Theil löslich; unlöslich in absolutem Alkohol, ebenso in Aether; in conc. Schwefelsäure nur

theilweise in der Wärme, unter Bräunung, löslich; in Salzs. ohne Farbenwechsel aus Blau in Violet, unter Braunfärbung nur theilweise löslich, auch in der Wärme; in Salpetersäure nur theilweise löslich auch in der Wärme ohne Gelbfärbung, und beim Erkalten einen Niederschlag gebend. Die essigsaure Lösung wird durch Ferrocyankalium nicht gefällt. Das Millon'sche Reagens giebt keine Reaction, wohl aber Kupfervitriol und Kali eine violette Lösung, wie bei den Proteinsubstanzen; 2. flüchtige Fettsäuren, der Hauptmenge nach Buttersäure; 3. eine stickstoffhaltige Säure, deren Barytsalz gewonnen werden konnte; 4. syrupöse, stickstoffhaltige Massen. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **5.** 355.)

G. Martius, Ueber *Vergiftung mit Argentine.* Unter diesem Namen kommt ein Versilberungsmittel in den Handel, welches nach Buchner eine Auflösung von Cyansilber in conc. Cyankaliumlösung, vermischt mit etwas Schlämmkreide, ist. Die Versilberung metallener Gefässe geschieht durch Einreiben. Eine Frau, die etwa einen Kaffeelöffel voll zum Versilbern verwendet hatte, erkrankte unter den heftigsten, 3 Tage andauernden Vergiftungssymptomen. In diesem Falle hatte das blosse Einathmen der entstehenden Blausäuredämpfe sowohl intensiv örtliche als allgemeine Intoxicationserscheinungen hervorgerufen. (Aerztl. Intellgbl. 1872. Nr. 11.)

Eug. Haudelin hat durch physiologische Prüfungen festgestellt, dass der *toxische Bestandtheil des Mutterkorns* sich in Wasser löst, dagegen nur äusserst schwer oder gar nicht in Alkohol, wohl aber in verdünntem Alkohol mit Hülfe von Essigsäure, aus welcher Lösung er durch Aether wenigstens theilweise unzersetzt gefällt wird. Bei Behandlung mit Barythydrat wird er zersetzt. Bei Fällung resp. Verarbeitung der Fällungen mit Sublimat und Gerbsäure erleidet er Veränderungen, wodurch er seine Wirksamkeit einbüsst. Kaliumwismuthjodid fällt ihn nur unvollständig oder gar nicht. Die von Wenzell aus dem Sublimatniederschlage (Ekbolin) und dem Filtrate gewonnenen Körper (Ergotin) können deshalb nicht als der eigentliche wirksame Bestandtheil des Mutterkornes gelten. (N. Jahrb. Pharm. **37.** 157.)

L. Grandeau theilt Untersuchungen über die Bedeutung der *organischen Substanzen des Bodens* für das *Wachsthum der Pflanzen* mit. (C. r. **74.** 988.)

Jul. Schrader hat, angeregt durch die Veröffentlichungen von Jobst (C.-Bl. 1872. 277) Versuche über die *Ausbeutung der Würtembergischen Mohnfelder auf Opium* angestellt. Ein Morgen, auf dem 44,987 Kapseln stehen, giebt nach Jobst 112½ Unzen, beinahe 6¾ Pfd. wohlgetrocknetes Opium, was, wenn man nach den gegenwärtigen Preislisten der Droguisten den Preis des Pfundes zu 18 fl annimmt, einen Werth von 121 fl. 30 kr. repräsentiren würde. Durch das Ritzen der Kapseln erleiden die Samen weder eine Verminderung am Quantum noch am Oelgehalte. (Württbrg. Gew.-Bl.; N. Jahrb. Pharm. **37.** 163)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

O. Silvestri, Chemische und mikroskopische *Analyse eines meteorischen Sandes*, der am 9., 10. und 11. März 1872 in Sicilien gefallen ist. Das Unwetter, welches an den genannten Tagen über Sicilien hereinbrach, ergoss sich in einem Regen, der in Folge grosser Mengen beigemengten Sandes eine röthlich gelbe Farbe hatte. Die Analyse des Wassers ergab in 1000 Theilen: 0,129 zweifach kohlensauren Kalk, 0,085 zweifach kohlens. Magnesia, Spuren von kohlens. Eisen, 0,041 schwefels. Kalk, Spuren von Chlorkalium, 0,009 schwefels. Natron und 0,063 organische Substanz. Der von dem Wasser abfiltrirte Sand bestand aus 75,08% thoniger, durch Eisenoxyd gelb gefärbter Substanz, 11,65% kohlens. Kalk und 13,19% organischer Substanz. Unter dem Mikroskop entdeckte man eine reichliche Menge vegetabilischer Fragmente (Pflanzenhaare, Membranen, Theile von Wasserpflanzen, kleine Fructificationen) und ausserdem complete Organismen (Diatomeen und lebende Infusorien); unter letzteren konnten u. a. unterschieden werden sphärische Bläschen von $^1/_{80}$ Mmtr. Durchmesser mit einem inneren Kern, scheibenförmige Bläschen von $^1/_{100}$ Mmtr. Durchmesser ohne Kern; ferner 4 Arten von Diatomeen, welche schon von Ehrenberg in anderem meteorischen Staube unterschieden sind: Navicula fulva, Sinedra entomon, Pinnularia aequalis? Gallionella crenata; endlich 3 Arten von rasch sich bewegenden Infusorien, ebenfalls von Ehrenberg untersucht: Cyclidium arboreum, Trachelius dendrophilus, Bursaria triquetra (C. r. **74.** 991.)

L. Martin, Ueber die *Veränderung der Schwefelwasser von Eaux-Bonnes* bei Berührung mit Luft. (C. r. **74.** 968.)

7. Analytische Chemie.

Graeger, Ueber einige *schwefelsaure Eisenoxydul-Doppelsalze*, besonders mit Rücksicht auf ihre Anwendbarkeit zum *Stellen der Chamäleonlösung.* Nachdem E. Biltz die Unbrauchbarkeit des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks zur Bestimmung des Chlorgehaltes im officinellen Chlorwasser nachgewiesen hat (C.-Bl. 1872. 183), könnte es wünschenswerth

erscheinen, dieses durch so manche schätzbare Eigenschaften ausgezeichnete Doppelsalz durch ein anderes Eisenoxydulsalz zu ersetzen, welches frei wäre von Störungen, die durch das Ammoniak jenes Salzes hervorgerufen werden, ohne auf die grosse Beständigkeit des Salzes Verzicht leisten zu müssen. Bekanntlich bildet das schwefelsaure Eisenoxydul mit anderen Sulphaten eine grosse Reihe von Doppelsalzen, die bezüglich ihrer Zusammensetzung fast sämmtlich mit dem Ammoniak-Eisendoppelsalze übereinstimmen, nämlich: $M\Theta,S\Theta_3 + Fe\Theta,S\Theta_3 + xH\Theta$. Mit Rücksicht auf die Anwendung, die von diesen Doppelsalzen eventuell gemacht werden sollte, wurden nur diejenigen Eisenoxydul-Doppelsalze dargestellt und geprüft, deren Bestandtheile nicht in irgend einer Weise störend auf die Analyse einwirken. Nämlich: Das Ammoniumoxyd-, Kali-, Natron-, Magnesia- und Zinkoxyd-Doppelsalz. Es hat sich ergeben, dass nur das Natron- und das Zinkoxyddoppelsalz sich für die genannte Verwendung in der Maassanalyse geeignet erweisen. *Schwefelsaures Eisenoxydul-Natron*, $Na\Theta,S\Theta_3,Fe\Theta,S\Theta_3 + 4H\Theta$. Man stellt dasselbe dar, indem man zu 1 Aeq. in Wasser gelöstem schwefelsauren Eisenoxydul genau 1 Aeq. reines schwefelsaures Natron hinzusetzt, und das Ganze bis zur erfolgten Auflösung erwärmt. Das Doppelsalz ist sehr leicht löslich, so dass man selbst aus einer conc. heissen Lösung durch Abkühlung keine Krystallisation herbeiführen kann. Dagegen hat es die Eigenschaft, sich durch Kochen aus einer conc. Lösung abzuscheiden, so dass man es, ähnlich wie kohlens. Natron, durch Soggen erhalten kann; ein Verhalten, welches offenbar darauf beruht, dass ein Salz mit einem viel grösseren Krystallwassergehalte existirt, welches sehr leicht löslich ist, denn man braucht eine conc. Lösung des Natron-Eisendoppelsalzes, welche selbst bei längerem Stehen keinen Krystall absetzt, nur auf 100° C. zu erwärmen, um sofort die Ausscheidung des Salzes mit 4 Aeq. Wasser beginnen zu sehen. Aus einer conc. Lösung bilden sich erst nach längerer Zeit durch freiwilliges Verdunsten steinharte Rinden des Salzes, die so fest an den Wandungen der Porcellanschale haften, dass man sie nur mit Mühe davon abtrennen kann. Das trockene Salz bildet ein kleinkrystallinisches Pulver, das kaum einen Stich ins Grünliche zeigt. Es kann anhaltend bei 100° C. getrocknet werden, ohne von seinem Gewichte zu verlieren. Durch ein solches Trocknen wird das Salz nicht im Geringsten afficirt; Rhodankalium liess seine Auflösung desselben vollkommen ungefärbt. Fünf Versuche, zu denen jedesmal 1 Grm. abgewogen wurde, erforderten: 27,32; 27,32; 27,27; 27,32; 27,36. Das Natron-Eisendoppelsalz ist noch weniger Veränderungen an der Luft ausgesetzt als das Ammoniak-Eisendoppelsalz, es hat aber vor diesem noch den unschätzbaren Vorzug, dass es, ohne auch nur die geringste Zersetzung zu erleiden, bei einer bestimmten Temperatur bei 100° C. getrocknet werden kann und daneben nicht im Geringsten hygroskopisch ist. Diese Unveränderlichkeit oder Beständigkeit enthebt uns der Zweifel, wie sie wohl beim Ammoniak-Doppelsalze vorhanden sind, ob das Salz auch gehörig trocken oder auch nicht verwittert sei Vielleicht würde es sich empfehlen, das Natron-Eisensulphat in den Apotheken statt des gewöhnlichen Eisenvitrioles einzuführen, den man kaum anders als mit gelben Krusten überzogen zu sehen gewohnt ist. — *Schwefelsaures Eisenoxydul-Zinkoxyd*, $Zn\Theta,S\Theta_3,Fe\Theta,S\Theta_3 + 6H\Theta$. Zu seiner Darstellung löst man gleiche Aequivalente Eisenvitriol und Zinkvitriol, beide völlig rein, in möglichst wenig heissem Wasser. Während des Erkaltens fällt das Doppelsalz in kleinen, schön smaragdgrünen Krystallen, rhombische Tafeln bildend, nieder, die keine Mutterlauge einschliessen. Durch Umrühren der conc. Lösung bis zum Erkalten erhält man das Salz als ein bläulichgrünes Pulver von im Uebrigen denselben Eigenschaften wie das in grösseren Krystallen. Es ist luftbeständig und auch nicht hygroskopisch Hieraus geht hervor, dass man sich des Zink-Eisenoxydulsulphates ebenfalls mit aller Sicherheit zum Stellen der Chamäleonlösung bedienen kann, sowie, dass dieses Salz dem Natron-Doppelsalze kaum nachsteht. — Die *Chamäleonlösung*. Statt den Titre des Chamäleons gegen ein Eisenoxydulsalz oder gegen Oxalsäure zu nehmen, kann man denselben auch direct durch Auflösen von 3,162 Grm. übermangans. Kali des Handels stellen, welches meist, wahrscheinlich von etwas anhängendem kohlens. Kali, eine feuchte Beschaffenheit zeigt, eines wenigstens zweimaligen Umkrystallisirens, wobei man dafür Sorge tragen muss, dass keine grossen Krystalle sich bilden. Letztere geben, selbst wenn man sie anhaltend bei 100° C. getrocknet hat, stets den Chamäleontitre zu schwach, ein Zeichen, dass selbst die sehr zarten langen Krystalle noch Mutterlauge einschliessen. Man kann sich hiervon sehr leicht überzeugen, wenn man das Product einer Krystallisation durch ein feines Siebchen siebt; die durchgegangenen kleinen Krystalle geben dann den Titre richtig, während dieser bei Anwendung der zurückbleibenden grösseren zu schwach ausfällt. (N. Jahrb. Pharm. **37.** 129.)

Schmidt, Beitrag zur *Eiweissbestimmung im Harne*. Die quantitative Eiweissbestimmung im Harne unterbleibt häufig aus Furcht vor der Langweiligkeit einer Arbeit, die sich, wenn sie Werth haben soll, täglich oder wenigstens alle 2—3 Tage wiederholen muss. Abgesehen von Bestimmung durch optische Instrumente, die selten zur Hand sind, bleibt nur Schätzung in graduirten Röhren übrig, wenn der einzig genaue Weg der Gewichtsanalyse nicht eingeschlagen wird. Da Vf. mitunter von Aerzten gehört hat, diese Schätzung genüge für die Praxis vollständig, und auf der anderen Seite bei Neubauer, wie leicht be-

greiflich zu finden ist, dass je nach der Art des Kochens etc. verschiedene Zahlen durch diese Manier erhalten werden könnten, so benutzte Vf. eine günstige Gelegenheit, um sich von der Grösse der Fehlermöglichkeit zu überzeugen. Er ist dabei zu dem Resultate gekommen, dass diese Schätzungsmethode vollkommen unbrauchbar ist. (N. Jahrb. Pharm. **37**. 144.)

F. A. Flückiger, Ueber einige *Reactionen des Chinins* und *Morphins*. Die Hervorrufung besonderer Färbungen liefert in vielen Fällen Hauptkennzeichen der Alkaloide, unter welchen manche, von der physiologischen Wirkung abgesehen, sonst nicht viele auffallende chemische Merkmale darbieten. Mit Recht ist daher die praktische Chemie fortwährend darauf bedacht, derartige Reactionen zu ermitteln und die Bedingungen, unter denen sie eintreten, festzustellen. Eine der werthvollsten der hierher gehörigen Erscheinungen ist die prachtvolle grüne Farbe, welche *Chininsalze* (oder *Chinin*) annehmen, wenn sie mit Chlorwasser und hierauf mit sehr wenig Ammoniak zusammengebracht werden. Die grüne Verbindung, *Thalleiochin*, wurde 1839 von André in fester Form erhalten und 1861 von Köchlin in Betreff ihrer Brauchbarkeit in der Zeugfärberei geprüft. Wie viele Farbenreactionen der Alkaloide, so entsteht auch das Thalleiochin noch in sehr verdünnten Auflösungen und zwar hier erst recht in schönster, rein grüner Nuance. Vf. hat Versuche unternommen, um die Grenze der Verdünnung festzustellen, bis zu welcher sich diese Reaction auf Chinin in der Praxis erhalten lässt. Es ergab sich für diesen Zweck als äusserste Grenze $^1/_{4000}$ bis $^1/_{5000}$. Durch Vogel ist gezeigt worden, dass eine rothe Lösung entsteht, wenn man so verfährt, wie bei der Thalleiochin-Reaction, jedoch gleich Anfangs oder unmittelbar nach dem Chlorwasser einen Tropfen gesättigter Auflösung gelben oder rothen Blutlaugensalzes zusetzt. Vf. findet diese Reaction weniger empfindlich als die grüne, nämlich nur bis ungefähr $^1/_{2500}$ reichend. Vf. hat versucht, zur Erzeugung der grünen Farbe Brom statt des Chlors herbeizuziehen und dabei den Vortheil grösserer Beständigkeit und Empfindlichkeit wahrgenommen, sobald es sich um verdünnte Chininlösungen handelt. In gelösten Chininsalzen ruft nämlich das Brom einen weissen Niederschlag hervor, wenn $^1/_{2500}$ oder mehr Chinin zugegen ist, und diese Trübung verhindert oder beeinträchtigt die Färbung. Da dieses bei dem Chlor nicht der Fall ist, so eignet sich letzteres besser zur Erzeugung des Chiningrüns in concentrirteren Lösungen. Durch Brom aber lässt sich die Reaction noch hervorrufen, wenn blos $^1/_{20000}$ Chinin vorhanden ist. Doch sind auch bei Anwendung von Brom gewisse Bedingungen einzuhalten. Man giesst die zu prüfende Flüssigkeit in einen Reagenscylinder, welcher sehr klein sein kann, aber von der Flüssigkeit nur zu $^1/_5$ gefüllt sein darf. Ueber dieselbe hält man die offene Mündung eines kleinen Gefässes mit Brom und lässt blos dessen Dampf, ohne zu schütteln, herabsinken. Es muss von der obersten Flüssigkeitsschicht so viel Bromdampf aufgenommen werden, dass sie gelblich erscheint, was man durch sanfte Bewegung leicht so erreicht, dass über der Flüssigkeit auch noch Bromdämpfe sichtbar bleiben, während die unterste Flüssigkeitsschicht nicht gefärbt ist. Diese Bromirung muss sehr rasch ausgeführt werden; ein Ueberschuss an Brom so gut wie ein Mangel daran verhindert die Reaction. Nach dieser Vorbereitung lässt man an der Wand des Rohres oder Kelches einen Tropfen Ammoniak herunterfliessen und neigt die Flüssigkeit hin und her. So erhält man eine grüne, in Blau übergehende Schicht von weit tieferer Färbung als im Falle des Chlorwassers. Sie ist auch beständiger und gewinnt oft nach kurzem Stehen noch an Intensität, während die durch Chlor hervorgerufene nach dem ersten Augenblicke nicht mehr an Reinheit oder Tiefe der Färbung zunimmt. Auch das *Morphin* wird durch Chlor in auffallender Weise angegriffen. Werden Morphinsalze in Lösung so behandelt wie die Chininsalze zur Hervorrufung des Chiningrüns, so tritt in den ersteren eine rothe Färbung auf, welche aber bald in Braun übergeht. Der Zusatz von Chlorwasser schon färbt die Morphinlösung gelblich, während Chininlösungen ungefärbt bleiben. So energisch aber auch Chlor und Ammoniak vereint auf das Morphin einwirken, so wird dieses doch schon bei Verdünnung nicht mehr verändert. Nimmt man statt des Chlorwassers Brom zu Hülfe, so erleiden die Morphinsalze keine auffallende Veränderung. Die durch Morphin bewirkte Abscheidung von Jod aus der Jodsäure hingegen ist eine empfindliche Reaction, besonders wenn man das Jod in Schwefelkohlenstoff übertreten lässt. Nach dem Vf. nimmt man auf einer weissen Unterlage die röthliche Färbung des von letzterer Flüssigkeit aufgelösten Jodes noch tagelang wahr, wenn man nur $^1/_{10000}$ Morphin in der Auflösung hat. In einem Gemenge von Salzen des Chinins und Morphins lässt sich unter gewissen Bedingungen durch Chlor und Ammoniak nach Belieben die Reaction des Chinins oder des Morphins hervorrufen. (N. Jahrb. Pharm. **37**. 136.)

H. Schwanert, Ueber *Bestimmung der Harnsäure*. Vf. hat wiederholt in gesundem und leukämischem Harne die Harnsäure bestimmt, indem er die durch Salzsäure nicht gefällte Harnsäure (Salkowski) mit Silberlösung fällte und aus dem Niederschlage wieder darstellte, dann aber ihre Menge stets mit derjenigen verglichen, welche in der angewandten und verbrauchten Flüssigkeitsmenge gelöst geblieben war u. sich für 100 C.-C. zu 0,0048 Grm. berechnete. Dabei zeigte sich, dass die Menge der aus Harn durch Salzsäure und Silber-

lösung gefällten Harnsäure fast genau so gross ist, wie die Menge der aus Harn allein durch Salzsäure gefällten Harnsäure, nachdem ihr für je 100 C.-C. der vorhandenen u. verbrauchten Flüssigkeit noch 0,0048 Grm. zugerechnet worden sind. (Ber. Chem. Ges. 5. 316.)

Die specifischen Gewichte einiger wässrigen Lösungen,

von

Benno Franz.

(Schluss.)

17. *Essigsaurer Baryt*, $BaO.C_4H_3O_3 = 127,5$; $t = 17,5^0$; $B = 27''4'''$. Frisch gefällter kohlens. Baryt wurde in möglichst wenig Essigsäure gelöst und im Wasserbade eingedampft.

p. c.	sp. Gew.	p. c	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.
1	1,0087	8	1,0628	15	1,1120	22	1,1694	29	1,2312	36	1,3075
2	1,0174	9	1,0692	16	1,1201	23	1,1780	30	1,2402	37	1,3196
3	1,0261	10	1,0758	17	1,1282	24	1,1866	31	1,2512	38	1,3317
4	1,0348	11	1,0830	18	1,1363	25	1,1952	32	1,2622	39	1,3438
5	1,0436	12	1,0902	19	1,1444	26	1,2042	33	1,2732	40	1,3556
6	1,0500	13	1,0974	20	1,1522	27	1,2132	34	1,2842		
7	1,0564	14	1,1046	21	1,1608	28	1,2222	35	1,2954		

18. *Oxalsäure*, $\bar{C}_2O_3 + 3aq = 63$; $t = 17,5^0$; $B = 27''10'''$. Es wurde umkrystallisirte, auf Platinblech beim Erhitzen sich völlig verflüchtigende Oxalsäure verwendet. Der Procentgehalt der Lösungen wurde durch Titriren mittels Normalnatronlösung bestimmt.

p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.
1	1,0032	3	1,0096	5	1,0160	7	1,0204	9	1,0248	11	1,0289
2	1,0064	4	1,0128	6	1,0182	8	1,0226	10	1,0271	12	1,0309

19. *Neutrales oxals. Kali*, $KO.C_2O_3 + HO = 92,2$; $t = 17,5^0$; $B = 27''10'''$. Das Salz wurde durch Vermischen äquivalenter Mengen gelöster reiner Oxals. und kohlens. Kalis dargestellt. Das Umkrystallisiren wurde so lange fortgesetzt, bis die Lösung nicht mehr sauer reagirte und dadurch dargethan war, dass sich keine Spur freier Säure oder vielmehr zweifach oxals. Kalis vorfand. Ein Theil des Salzes wurde ausserdem verkohlt und im Rückstande das kohlens. Kali maassanalytisch bestimmt.

p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.
1	1,0067	5	1,0337	9	1,0593	13	1,0848	17	1,1109	21	1,1372
2	1,0134	6	1,0401	10	1,0656	14	1,0912	18	1,1175	22	1,1438
3	1,0201	7	1,0465	11	1,0720	15	1,0977	19	1,1241	23	1,1504
4	1,0268	8	1,0529	12	1,0784	16	1,1043	20	1,1306	24	1,1570

20. *Zweifach-oxals. Kali*, $KO.2C_2O_3 + 3aq = 146,2$; $t = 17,5^0$; $B = 27''6'''$. Das verwendete Kleesalz wurde dargestellt durch Auflösen eines Aeq. kohlens. Kalis und zweier Aeq. Oxals. und Vermischen der Lösungen.

p. c.	sp Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.
1	1,0055	2	1,0110	3	1,0164	4	1,0218	5	1,0271

21. *Vierfach-oxals. Kali*, $KO.4\bar{C}_2O_3 + 7aq = 254,2$; $t = 17,5^0$; $B = 27''6'''$. Das Salz wurde dargestellt aus der entsprechenden Menge $KO.CO_2$ und reiner krystallisirten Oxals.

p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.	p. c.	sp. Gew.
1	1,0047	2	1,0093	2,8	1,0131

(Journ. prakt. Chem. [N. F.] 5. 274.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber ein von Ziegler angegebenes Verfahren zur Bestimmung des Werthes der Albuminsorten, von Dr Coninck. Das von Martin Ziegler der Industriellen Gesellschaft zu Mülhausen mitgetheilte Verfahren zur Bestimmung des Werthes der Albuminsorten ist folgendes: Man löst 20 Grm. des zu prüfenden Albumins in 0,1 Liter Wasser, seiht die Lösung durch ein Seidensieb, lässt sie zum Absetzen der unlöslichen Theile einige Zeit stehen, zieht dann mit einer Pipette 10 Cubikcentimtr. des klaren Theils ab und lässt diese abgezogene Portion tropfenweise in eine in einer Porcellanschale enthaltene kochende 20procentige Alaunlösung fallen. Man giesst den Inhalt der Porcellanschale darauf in einen graduirten Cylinder, lässt den Niederschlag von geronnenem Albumin sich am Boden desselben ansammeln, beobachtet sein Ansehen und sein Volumen, bringt ihn auf einen Filter, wäscht ihn mit kochendem Wasser aus, trocknet und wägt ihn.

Die Ziegler'sche Methode besteht hiernach in der directen Bestimmung des Gewichts des Albumins im geronnenen Zustande. Um das Albumin zum Gerinnen zu bringen, kann man nicht blosses kochendes Wasser anwenden, weil dasselbe das Blutalbumin zu so feinen Theilen coagulirt, dass das Filtriren fast unmöglich ist, und weil dasselbe mit gewissen, etwas alkalischen Albuminsorten überhaupt kein Coagulum hervorbringt. Wegen des ersteren Uebelstandes erschien auch angesäuertes Wasser nicht als anwendbar, und Ziegler fand, dass eine kochende Alaunlösung die besten Resultate gab.

Dr Coninck hat dieses Verfahren im Auftrage der Mülhausener Gesellschaft geprüft. Er untersuchte zunächst das nach demselben erhaltene geronnene Albumin auf einen Gehalt an Thonerde und fand, dass derselbe unbedeutend ist. 1,16 Grm. trockenes geronnenes Albumin liessen nämlich beim Einäschern nur 0,01 Grm. Thonerde zurück.

Dr Coninck suchte ferner die Frage zu beantworten, ob etwa die nicht coagulirbaren löslichen Stoffe, welche in dem Albumin enthalten sein können, darauf hinwirken, die Resultate unrichtig zu machen. Er vermischte zu diesem Zwecke gewöhnliches gutes Eiweiss mit verschiedenen Mengen von Gummi und prüfte diese Mischungen, so wie das nicht mit Gummi versetzte Eiweiss nach dem beschriebenen Verfahren. Dabei ergab sich, dass das Gewicht der aus den Mischungen erhaltenen Niederschläge nicht dem Albumingehalte der Mischungen proportional, sondern geringer war, und zwar von dem wirklichen Albumingehalte um so mehr abwich, je mehr Gummi die betreffende Mischung enthielt. Die gefundenen Gewichte der Niederschläge sind nachstehend unter I, die dem Albumingehalte der untersuchten Proben entsprechenden Gewichte unter II angegeben.

	a) Albumin für sich	b) 80 Th. Albumin mit 20 Th. Gummi	c) 70 Th. Albumin mit 30 Th. Gummi	d) 60 Th. Albumin mit 40 Th. Gummi
I.	1,58 Grm.	1,10 Grm.	0,90 Grm.	0,60 Grm.
II.	1,58 „	1,26 „	1,11 „	0,95 „

Das Gummi verhindert hiernach einen Theil des Albumins am Gerinnen, und das Ziegler'sche Verfahren würde also bei einem mit Gummi verfälschten Albumin den Albumingehalt zu gering angeben. Da aber das Gummi bei der Anwendung des Albumins in der Druckerei wahrscheinlich dieselbe Wirkung ausübt, so dürften die nach der Ziegler'schen Methode erhaltenen Zahlen dennoch den Werth des Albumins richtig angeben. Die Volumina der Niederschläge betrugen bei a und b je 70 Cubikcentimtr., bei c 50 Cubikcentimtr. und bei d 45 Cubikcentimtr. Das Ansehen derselben war das von Fasern, deren Feinheit mit dem Gummigehalte der Mischung zunahm; die Niederschläge von c und d waren blos leichte Flocken.

Dr Coninck vermischte ferner Albumin mit verschiedenen Mengen von Dextrin und prüfte diese Mischungen ebenfalls nach dem Ziegler'schen Verfahren. Die Resultate — die Zahlen haben dieselbe Bedeutung, wie oben — waren folgende:

	a) Albumin für sich	b) 90 Th. Albumin mit 10 Th. Dextrin	c) 80 Th. Albumin mit 20 Th. Dextrin
I.	1,35 Grm.	1,21 Grm.	1,07 Grm.
II.	1,35 „	1,22 „	1,08 „

	d) 60 Th. Albumin mit 40 Th. Dextrin	e) 50 Th. Albumin mit 50 Th. Dextrin	f) 30 Th. Albumin mit 70 Th. Dextrin
I.	0,90 Grm.	0,75 Grm.	0,32 Grm.
II.	0,81 „	0,68 „	0,41 „

Wie man sieht, stimmen die Zahlen unter I und II hier ziemlich gut überein oder weichen doch bei d, e und f in verschiedenem Sinne von einander ab, so dass ein solcher Einfluss, wie er oben für das Gummi angegeben ist, beim Dextrin nicht stattfindet.* Die Volumina der Niederschläge betrugen

* Die Zahlen unter II sind in der Abhandlung Dr Coninck's von b an nicht richtig, weshalb derselbe zu anderen Schlüssen gelangt.

bei a, b und c je 70 Cubikcentimtr., bei d 50 Cubikcentimtr., bei e 45 Cubikcentimtr. und bei f 35 Cubikcentimtr. Das Ansehen der Niederschläge war folgendes: a grobe, undurchsichtige Fasern; b feinere, aber immer noch von einander getrennte Fasern; c noch feinere, zusammengeklebte Fasern; die übrigen Niederschläge bildeten einen Brei, der um so flüssiger war, je mehr Dextrin das betreffende Albumin enthielt.

Nach diesen Versuchen ist das Ziegler'sche Verfahren, wenn auch nicht zur Bestimmung des absoluten Gehalts an Albumin, doch zur Bestimmung des relativen Werthes verschiedener Albuminsorten für den Zeugdruck vollkommen geeignet. Dies ergiebt sich auch aus anderen Versuchen de Coninck's, bei denen er verschiedene im Handel vorkommende Albuminsorten einerseits nach dem Ziegler'schen Verfahren prüfte und andererseits zur Bereitung von Ultramarindruckfarben verwendete und dann mit diesen Farben ein Stück Zeug bedruckte und dasselbe nach dem Dämpfen verschiedenen Proben in Bezug auf die Haltbarkeit der Farben unterwarf. Die hierbei erhaltenen Resultate stimmten mit den durch die Ziegler'sche Probe erhaltenen im Allgemeinen überein.

Bei der Ausführung dieser Probe muss die Alaunlösung in vollem Kochen sein. Das Ansehen und das Volumen der Albuminniederschläge bieten leider keine hinreichend sicheren Anzeichen dar, und das Abfiltriren und Wägen derselben ist daher unerlässlich. Zum Abfiltriren des geronnenen Albumins benutzt man am besten Filter von Kaliko, weil dieselben die Flüssigkeit schneller durchlaufen lassen, als Papierfilter. Die Filter werden getrocknet und gewogen und nachher mit dem Niederschlage wieder getrocknet und gewogen. Das Trocknen muss bei verschiedenen mit einander zu vergleichenden Proben, die man am besten gleichzeitig ausführt, in gleicher Weise geschehen. (Bulletin de la soc. industr. de Mulhouse, Mai 1871 p. 269; pol. C.-Bl. **26**. 534.)

Ueber eine in gewissen Faserstoffen enthaltene, auffallender Farbenveränderungen fähige Substanz u. über das Verhalten des neuseeländischen Flachses und des Manilahanfes zu starker Kalilauge, von William Skey. Bei Versuchen, die Faser von Phormium tenax, den sog. neuseeländischen Flachs, mittels Chlor zu bleichen, was sich als sehr schwierig erwies, fand der Vf., dass diese und gewisse andere Fasern eine eigenthümliche, bisher noch nicht beschriebene Substanz enthalten, deren auffallendes Verhalten zu gewissen Reagentien dazu benutzt werden kann, die Faserstoffe, welche diese Substanz enthalten, von solchen, welche sie nicht enthalten, zu unterscheiden. 1. Gewisse Faserstoffe, zu denen die Faser von *Phormium tenax* gehört, nehmen, wenn man Chlor, unterchlorige Säure oder Chromsäure darauf wirken lässt, eine blassgelbe Farbe an, welche bei nachheriger Behandlung der Fasern mit Alkalien, kohlens. Alkalien oder kohlens. Erden in ein schönes Rosenroth übergeht. Säuren stellen die gelbe Farbe der so gerötheten Fasern wieder her. 2. Mangansaure Alkalien wirken auf diese Faserstoffe ebenso wie Chlor etc., nur werden dieselben durch Manganoxyd geschwärzt. Nimmt man dieses aber durch eine geeignete Säure weg, so zeigen die Fasern eine gelbe Farbe von dem vorerwähnten Verhalten. 3. Diese Faserstoffe werden durch Alkalien und auch durch kohlensaure Alkalien blassgelb gefärbt. 4. Kalte starke Salpetersäure färbt sie rothbraun, welche Farbe durch Alkalien in Gelb verwandelt wird. 5. Etwas verdünnte kalte Schwefelsäure macht diese Faserstoffe ganz gelb; die conc. Säure schwärzt sie dagegen. 6. Die Faser von *Phormium tenax* zeigt noch dasselbe Verhalten, nachdem sie 18 Stunden lang mit Wasser gekocht oder 8 Tage lang in Wasser eingeweicht oder 2 Stunden lang mit siedendem Aether, Alkohol oder Chloroform behandelt ist.

Nachstehend ist das Verhalten einiger mit Oxydationsmitteln behandelter Faserstoffe gegen Ammoniak angegeben:

Rosenroth gefärbt.	Braun gefärbt.	Unverändert.
Phormium tenax	Holz	Hanf
Yucca	Manilahanf	Sunnhanf
Sisalhanf	unrein	Rheea (Chinagras)
Aloehanf	Manilahanf, rein (?)	Rohe Baumwolle
		Linum (Flachs).

Der Vf. hält es auf Grund seiner Versuche für ausgemacht, dass gewisse Faserstoffe, darunter die Faser von *Phormium tenax*, selbst nachdem sie mit der grössten Sorgfalt zubereitet sind, so dass sie ganz rein zu sein scheinen, eine von der Cellulose verschiedene Substanz enthalten, welche in kaltem und heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und verdünnter Salzsäure unlöslich ist, das vorstehend angegebene Verhalten zeigt und nicht durch chemische Mittel der Faser entzogen werden kann, ohne dass diese beschädigt wird. Im weiteren Verlaufe seiner Abhandlung giebt der Vf. jedoch Folgendes an: Digerirt man die frische Faser (wohl die von *Phormium tenax*) 24 Stunden lang mit schwacher Kalilösung, so wird sie an den Enden und an der Aussenseite weiss, und diese Theile geben dann nach der Behandlung mit einem Oxydationsmittel keine Reaction mit Ammoniak mehr. Verlängerte Einwirkung von unterchloriger Säure bringt dieselbe oder nahezu dieselbe Wirkung hervor. In beiden Fällen wird die Faser zwar geschwächt, scheint aber doch nicht verdorben zu werden.

Kocht man neuseeländischen Flachs oder Manilahanf 4 Stunden lang mit einer starken Lösung von kaustischem Kali, so werden diese Faserstoffe in eine weiche breiartige Masse, ähnlich dem Halbzeuge der Papierfabriken, verwandelt, in welcher die Elementarfasern vollkommen unzu-

sammenhängend sind, so lange sie nass bleibt, welche aber, wenn sie getrocknet ist, eine bedeutende Festigkeit hat. Dies ergiebt sich daraus, dass ein aus dieser Masse dargestellter, nicht gedrehter Faden im trocknen Zustande ein Gewicht von mehreren Pfunden trägt, aber, sobald man ihn an irgend einer Stelle mit einem Tropfen Wasser benetzt, nicht ebenso viele Grains zu tragen vermag. Dieses Verhalten bleibt dasselbe, wenn man vor dem Trocknen durch Behandlung mit einer verdünnten Säure und darauf folgendes Waschen das Alkali vollständig entfernt, wodurch die Faser ausnehmend weich, seidenartig und weiss wird. Alkohol, Aether etc. statt Wasser zum Benetzen des Fadens angewendet, verringern die Cohäsion der Elementarfasern nicht. Betrachtet man den trocknen Faden durch das Mikroskop, so sieht man, dass er aus verschlungenen, eingeschrumpften und zusammengefallenen Elementarfasern besteht; befeuchtet man ihn dann aber mit Wasser, so bemerkt man, dass diese Fasern anschwellen, sich von einander trennen und einen deutlich begrenzten glatten Umriss bekommen. Sie sind unversehrt und scheinen durch die Einwirkung des Alkalis nicht wesentlich geschwächt zu sein.

Die Thatsache, dass der neuseeländische Flachs durch einen einzigen Process in ein Halbzeug verwandelt werden kann, welches aus vollständigen, gleichmässig etwa einen halben Zoll langen Faserzellen besteht, die eine reine Farbe und einen schönen Glanz haben, kann vielleicht zur Erzeugung einer ganz neuen Classe von Fabrikaten führen, die mit grösserer Leichtigkeit, als sie bei der Fabrication des gewöhnlichen feinen Papieres stattfindet, ein Material liefern wird, welches eine gleichmässige Textur, Festigkeit und Körper besitzt. Nachdem man, die gallertartige Beschaffenheit, welche die Masse im nassen Zustande besitzt, benutzend, derselben die beabsichtigte Form gegeben hätte, könnte man sie ohne Schwierigkeit in Berührung mit einem solchen Materiale trocknen, welches die Fasern verhindern würde, wieder Wasser zu absorbiren. (The Chemical News, **25.** 125; Polyt. C.-Bl. **26.** 547.)

Technische Notizen.

Reglement für die Benutzung der Versuchsstation des landwirthschaftl. Vereins f. Rheinpreussen zu Bonn, von Dr. C. Karmrodt. Bezüglich der Benutzung der Versuchsstation ist ein Reglement veröffentlicht worden, welches hauptsächlich für die Controle der Düngemittel gilt, aber in seinen Hauptheilen auch für alle anderen Gegenstände, welche zur Untersuchung kommen sollen, Anwendung finden mag. Namentlich ist auf die Probenahme der zu untersuchenden Substanzen ein ganz besonderer Werth zu legen. Wenn die Probe nicht der ganzen vorhandenen Menge eines Düngemittels, eines Futterstoffes, eines technischen Productes und anderer Gegenstände entspricht, deren Werthe aber durch die Analyse bestimmt werden sollen, so ist eben die Analyse vergeblich und nutzlos; der Auftraggeber einer Analyse einer unrichtig gezogenen Probe erfährt wohl, was die Probe für Bestandtheile enthält, nicht aber was das Quantum enthält, auf welches sich die Analyse bezieht.

Wir lassen dieses Reglement mit einigen Zusätzen hier folgen:

1. Alle Landwirthe des rheinpreussischen Vereins sind berechtigt, bei der Versuchsstation Untersuchen zu beantragen.

2. Die Analysen werden unentgeltlich ausgeführt, wenn der Ankauf von 10 Ct. eines Düngemittels von einer unter Controle stehenden Fabrik oder Düngerhandlung geschehen ist.

3. Die Probenahme der Düngemittel muss so geschehen, dass aus mehreren Säcken oder Fässern und von verschiedenen Stellen in denselben, gleiche Mengen, etwa 2—4 Pfd. genommen werden; diese werden zur Erlangung einer guten Durchschnittsprobe sorgfältig zusammengemischt, Klumpen zerkleinert und vertheilt und von dieser Mischung 1—3 Pfd. an die Versuchsstation gesandt. Bei gleichmässig feinen Pulvern genügt eine Quantität von $^1/_2$—1 Pfund. Die Verpackung der Probe muss so sein, dass sie weder Feuchtigkeit verlieren, noch solche aufnehmen kann. Zur Verpackung eignen sich Schweinsblasen, Blechdosen, recht gut auch trockne Weinflaschen, welche aber dann vor dem Zerbrechen geschützt werden müssen.

4. Die Probenahme ist in Gegenwart von 2 Zeugen vorzunehmen, welche den Antrag zur Untersuchung mit unterschreiben und die Probesendung an die Versuchsstation event. auch versiegeln.

5. Die Zusendung der gut verpackten Probe geschieht am besten durch die Post. Es wird ersucht, die vom Verkäufer (der Fabrik oder dem Händler) ausgestellte Rechnung im Originale dem Antrage beizufügen. Selbige wird bei Mittheilung der Resultate der Analyse zurückgesandt. Zur Bestreitung der Kosten der Rückantwort wolle man 2 Groschenmarken beifügen.

6. Wer die Bestimmungen sub 3, 4 u. 5 nicht beachtet, also die Probenahme nicht richtig ausführt, eine zu kleine oder schlecht verpackte Probe einsendet und die Originalfactura des Verkäufers nicht mitschickt, wird event. um Erfüllung dieser Bestimmungen ersucht, wodurch natürlich aber Verlust an Zeit entsteht und unnütze Portokosten veranlasst werden. Eine Aufforderung zur Einsendung einer neuen Probe etc. findet aber nicht Statt, wenn der Einsender erklärt, die Kosten der Analyse tragen zu wollen, die für Mitglieder des Vereins nach dem Tarife (s. nächste Nummer) berechnet werden. Bei Mittheilung der Analyse wird der Betrag der Kosten der Einfachheit halber gewöhnlich durch die Post erhoben. Auf Wunsch wird auch sechsmonatlicher Credit gewährt, bei Ablauf des Kalenderjahres aber stets abgeschlossen. (Schluss in nächster Nummer.)

Englische Patente. C. T. Burton, *Papierbrei.* Man tränkt das zerkleinerte Rohmaterial (Holz, Pflanzenfaser etc.) in Kufen mit einer kalten Lösung von Chlorkalk und fügt dann etwas Aetzkalk hinzu. — De la Peyrouse, *Reinigung von Fetten.* Ranzig gewordene Fette können wieder hergestellt werden durch Kochen mit kohlensauren Alkalien, gemengt mit ein wenig eines alkalischen oder erdigen Chlorides. — T. Fearn, *Ueberziehen mit einer Legirung von Eisen und Nickel.* Die Legirung wird auf den zu überziehenden Gegenstand elektrolytisch niedergeschlagen. Man bereitet das Bad durch Lösen von Nickeloxydul in einer wässrigen Salmiaklösung und Anwendung einer Anode von Eisen, welche mit einer Batterie in Verbindung steht. — J. Townsend, *Gewinnung von Alaun und von Phosphaten.* Einige natürlich vorkommende Phosphate werden mit Salzsäure behandelt, hierauf mit schwefels. Ammoniak oder Kali und schwefels. Natron oder dergl. Magnesia versetzt. Nach dem Auskrystallisiren des Alauns verarbeitet man die Mutterlösungen nach dem unter 995/1871 (diese Berichte **4.** 987) patentirten Verfahren. — E. P. H. Voughan (für C. Lennig, Philadelphia, Ver.-St.), *Zinnsaure Alkalien.* Man behandelt Zinnabfälle unter beständigem Umrühren mit Aetzkalilösung (oder Aetznatronlösung) von 1,2 spec. Gew., lässt dann die Flüssigkeit ablaufen, pumpt atmosphärische Luft (oder auch blossen Sauerstoff) durch die das Zinn enthaltenden Gefässe, bringt die abgelassene alkalische Lösung wieder auf das Metall u. wiederholt diese Operationen, bis der grösste Theil der alkalischen Flüssigkeit in eine Zinnsalzlösung übergeführt worden ist. Man befördert die Reactionen, wenn man die Flüssigkeit gelinde erwärmt und erhitzte Luft über das Metall führt. (Ber. Chem. Ges. **5.** 395. 396.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 25. **Chemisches Central-Blatt.** 19. Juni 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber das Fluorborkalium, vom Vf. mitgetheilt. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

J. Roth, Bemerkungen über das *Erdbeben* vom 6. März 1872. (Pogg. Ann. **145**. 630.)

W. Sellmeier, Ueber die durch *Aetherschwingungen* erregten Mitschwingungen der Körpertheilchen und deren Rückwirkung auf die ersteren, besonders zur Erklärung der Dispersion und ihrer Anomalien. Fortsetzung. (Pogg. Ann. **145**. 520.)

H. Buff, Ueber die *Ausdehnungswärme fester Körper*. (Pogg. Ann. **145**. 626.)

J. Bódynski, Ueber die *Temperaturerhöhung abgefeuerter bleierner Geschosse* und Schmelzung derselben durch Aufschlagen auf Eisen- und Steinplatten. (Poggend. Ann. **145**. 622.)

E. Rüdorff, Ueber das *Gefrieren der Salzlösungen*. (Pogg. Ann. **145**. 599.)

E. Reichert, Ein einfacher *Thermo-Regulator*. (Zeitschr. anal. Chem. **11**. 34; C.-Bl. 1872. 66.)

Lamansky, Ueber das *Wärmespectrum des Sonnen-* und *Kalklichtes*. (Monatsber. der Berl. Akad. 1871. 632.)

Riess, Rückwirkung von *Nebenströmen* in einer unveränderten Schliessung auf den Hauptstrom der *Leydener Batterie*. (Monatsber. der Berl. Akad. 1871. 38.)

F. Sundell, Untersuchungen über *elektrische Disjunctionsströme*. Schluss. (Poggend. Ann. **145**. 497.)

A. Wüllner, Ueber das *Peltier'sche Phänomen* und die *thermo-elektrische Kraft der Metalle*. (Pogg. Ann. **145**. 636.)

E. Warburg, Ueber die *Zerstreuung der Elektricität in Gasen*. (Pogg. Ann. **145**. 578.)

2. Allgemeine Chemie.

J. Loewenthal theilt weitere (C.-Bl. 1871. 712) Beobachtungen mit, welche er über die *Transspiration der Flüssigkeiten als Hülfsmittel für die Wissenschaft und Technik gemacht hat*. (Ztschr. anal. Chem. **11**. 43.)

L. Erkmann, *Filtriren mit Hülfe der Luftpumpe*. In Ermangelung einer Bunsen'schen Wasserluftpumpe wendet Vf. eine gewöhnliche Ventilluftpumpe zum Filtriren an, indem er dieselbe zunächst mit einem luftdicht verschlossenen Blechkasten, der einen Manometer trägt, und diesen dann durch ein Hahnrohr mit dem zu evacuirenden Gefässe verbindet. Die genau von ihm beschriebene Einrichtung wird von dem Mechaniker Ahrens in Alzey für 24 Thlr. geliefert. (Ztschr. anal. Chem. **11**. 37.)

C. Scheibler, Ueber die *Löslichkeit des Zuckers* in Alkohol- u. Wassermischungen verschiedener Concentration und bei verschiedenen Temperaturen. Aus der vom Vf. gegebenen Tabelle stellen wir folgende Angaben zusammen:

Gehalt des Lösungsmittels an Alkohol-Volum-Proc.	Wasser-Alkohol-Gemische bei 0° C.			Wasser-Alkohol-Gemische bei +14° C.			Wasser-Alkohol-Gemische bei +40° C.		
	Spec. Gew.	Zuckergehalt in p. c.	100 C.-C. Lösung enthalten in Gr.	Spec. Gew.	Zuckergehalt in p. c.	100 C.-C. Lösung enthalten in Gr.	Spec. Gew.	Zuckergehalt in p. c.	100 C.-C. Lösung enthalten in Gr.
0	1,3248	64,99	85,8	1,3258	65,97	87,5	Konnte nicht bestimmt werden.	75,78	105,2
5	—	—	82,2	—	—	84,2		—	100,7
10	1,2991	61,99	79,4	1,3000	62,46	81,0		70,48	96,7
15	—	—	76,5	—	—	78,1		—	93,1
20	1,2360	58,01	73,4	1,2662	58,20	74,9		67,40	89,7
25	—	—	69,8	—	—	71,5		—	86,6
30	1,2293	52,52	66,0	1,2327	54,06	67,7		62,90	83,3
35	—	—	61,6	—	—	63,3		—	79,4
40	1,1823	46,69	56,7	1,1848	47,54	58,4		58,49	74,9
45	—	—	51,6	—	—	52,9		—	69,6
50	1,1294	39,04	47,7	1,1305	39,95	47,1		51,16	63,6
55	—	—	39,6	—	—	40,7		—	57,1
60	1,0500	29,20	32,9	1,0582	30,01	39,9		41,98	50,0
65	—	—	25,6	—	—	26,6		—	41,3
70	0,9721	16,97	17,8	0,9746	17,50	18,7		28,04	31,4
75	—	—	11,2	—	—	11,7		—	21,4
80	0,8931	6,24	6,4	0,8953	6,46	6,7		12,66	13,1
85	—	—	2,7	—	—	3,2		—	6,6
90	0,8369	0,70	0,7	0,8376	0,93	0,9		2,23	2,3
95	—	—	0,2	—	—	0,4		—	0,6
97,4	0,8062	0,08	0,08	0,8082	0,36	0,36		0,50	0,5
100	—	—	0,00	—	—	0,20		—	0,4

Die Wasseralkoholgemische von der Concentration, wie sie in der ersten Rubrik obiger Tabelle verzeichnet stehen, wurden bei den entsprechenden Temperaturen (0°, 14°, 40° C.) gesättigt und die spec. Gewichte dann bei 17,5° C. bestimmt. Zur Bestimmung des Zuckers in den Lösungen wurden 50 C.-C. durch Abdampfen vollständig von Alkohol befreit, dann der Rückstand mit Wasser aufgenommen, wieder genau auf 50 C.-C. gebracht und nun das spec. Gew. bestimmt. Nach den Brix'schen Tabellen ergab sich dann die in der ursprünglichen Lösung enthaltene Zuckermenge Diese ist in der 3., 6. u. 9. Rubrik obiger Tabelle verzeichnet. Die 4, 7. u. 10. Rubrik ist durch graphische Interpolation berechnet. Das spec. Gew. der bei 40° gesättigten Lösungen konnte bei 17,5° nicht bestimmt werden, da solche Lösungen bei dieser Temperatur einen Theil des Zuckers ausscheiden. Die obige Zusammenstellung ergiebt u. a. aufs Neue, dass eine bei mittlerer Temperatur gesättigte reine wässrige Lösung (0 p. c.) aus 1/3 Wasser und 2/3 Zucker besteht. Der Procentgehalt der Wasserlösungen ergiebt sich nämlich bei 0° C. = 64,99, bei 14° = 65,97 und bei 40° = 75,78° C. Für die Löslichkeit des Zuckers in Wasser bei verschiedenen Temperaturen kann man hiernach durch Interpolation folgende, wenigstens bis 40° C. annähernd richtige Tabelle entwerfen:

Temperatur	Zuckergeh. in p. c.	Temperatur	Zuckergeh. in p. c.	Temperatur	Zuckergeh. in p. c.	Temperatur	Zuckergeh. in p. c.
0° C.	65,0	15	66,1	30	69,8	45	79,2
5°	65,2	20	67,0	35	72,4	50	82,7
10°	65,6	25	68,2	40	75,8		

(Ber. Chem. Ges. 5. 343.)

3. Anorganische Chemie.

E. Zettnow, Ueber *krystallisirte Phosphorsäure*. (Pogg. Ann. **145**. 643.)

S. Cloëz, *Reinigung des Schwefelkohlenstoffes*. Das Handelsproduct wird 24 Stunden lang mit 0,5 p. c. fein gepulverten Quecksilberchlorides von Zeit zu Zeit geschüttelt. Letz-

teres verbindet sich mit den übelriechenden schwefelhaltigen Beimengungen und die Verbindung setzt sich am Boden der Flasche ab. Nachdem die Flüssigkeit klar geworden ist, decantirt man sie, versetzt sie mit 2 p. c. ihres Gewichtes von einem geruchlosen Fettkörper und unterwirft das Gemisch dann im Wasserbade der Destillation. Der auf diese Weise gereinigte Schwefelkohlenstoff besitzt einen ätherartigen, von dem des rohen Productes sehr verschiedenen Geruch. (Ztschr. anal. Chem. **11.** 71.)

Antoni Orlowski, Neuer praktischer *Apparat zur Entwicklung von Chlor*. Dieser Apparat besteht aus drei Kolben, welche nebeneinander auf einem dazu besonders construirten eisernen Gestelle aufgestellt sind, so dass man das Ganze bequem von einem Orte zum anderen tragen kann. Der mittelste grösste Kolben fasst mehr als 1 Liter und hat auf der Seite einen Tubulus. Die beiden anderen Kolben fassen jeder etwa $^1/_2$ Liter. Der mittlere Kolben werde I, der zur Linken stehende II und der zur Rechten aufgestellte III genannt. Alle drei sind durch Kautschukstopfen verschlossen. I hat 2, II 3 und III 2 Durchbohrungen. I ist mit II durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr so verbunden, dass beide Enden dieses Rohres bis auf den Boden der Kolben reichen. In den Durchbohrungen von II stecken ausserdem noch ein zweites bis auf den Boden reichendes Rohr, welches oberhalb des Kolbens heberförmig nach unten umgebogen ist, doch so, dass der äussere Schenkel dieses Hebers etwa nur bis unter die Mündung des Kolbens reicht. Die dritte Durchbohrung von III hat ein ausserhalb des Kolbens rechtwinklig umgebogenes Gasableitungsrohr (i), welches mittels eines Kautschukschlauches mit einem langen, geraden, nach unten gehenden Glasrohre verbunden werden kann. Der Kolben I hat in seiner 2. Durchbohrung ein Gasableitungsrohr (f), welches mit dem Kolben III (der nichts anderes als eine mit Schwefelsäure beschickte Waschflasche ist) durch ein kurzes Kautschukstück so verbunden werden kann, dass das aus I kommende Gas durch die Schwefelsäure streicht. III endlich hat ebenfalls ein Gasableitungsrohr (n). Es gehört schliesslich noch ein offenes Glasgefäss (Becherglas oder Fusscylinder) dazu, in welches man das von (i) abgehende lange Glasrohr mit seinem offenen Ende eintaucht. Soll der Apparat beschickt werden, so füllt man I mit vom Pulver befreiten Stückchen Pyrolusit und II zur Hälfte mit Salzsäure, was entweder mit Hülfe des vorher erwähnten Hebers oder zum ersten Male auch direct durch Eingiessen geschehen kann. Dann verschliesst man das Ende des Gasableitungsrohres (i) sowie das äussere Ende des Heberrohres und erwärmt II, wodurch alle Salzsäure nach I getrieben wird. Die Chlorentwicklung beginnt und kann durch eine unten eingesetzte Lampe beliebig regulirt werden. Soll der Versuch unterbrochen werden, so löst man den Kautschukschlauch zwischen I und III, verschliesst rasch (f) mittels eines übergeschobenen Kautschukendes, welches mit einem Stücke Glasstab verschlossen ist und überlässt den Apparat sich selbst, worauf durch das sich noch fortwährend entwickelnde Chlor alle Säure aus I nach II zurückgedrängt wird, während das überschüssige Chlor durch (i) und das damit verbundene lange Glasrohr in das mit Kalilauge oder Kalkmilch gefüllte Gefäss tritt u. dort absorbirt wird. Ausfüllen der schliesslich von freier Säure erschöpften Lösung von Manganchlorür aus II, und Einfüllen neuer Salzsäure kann, wie man bald übersieht, mit Hülfe des Heberrohres geschehen. Vf. versichert, dass dieser Apparat sich sehr vortrefflich eignet, um ohne grosse Vorbereitung in jedem Augenblicke einen beliebigen Strom von Chlor auf längere oder kürzere Zeit herzustellen. (Ztschr. anal. Chem. **11.** 38.)

O. Maschke, Ueber Abscheidung *krystallisirter Kieselsäure* aus wässrigen Lösungen. (Pogg. Ann. **145.** 549.)

Heinr. Struve, Darstellung der *Hyperoxyde des Bariums, Strontiums* u. *Calciums*. Vf. hat die Beobachtung gemacht, dass sich beim schwachen Glühen von kohlens. Baryt immer etwas Bariumhyperoxyd bildet. Frisch gefällter, aus einer recht verdünnten Lösung von reinem Chlorbarium erhaltener kohlens. Baryt wurde aufs Sorgfältigste ausgewaschen und dann bei 100° getrocknet. Dieses blendend weisse Pulver löste sich vollständig in Essigsäure und in der Lösung waren Spuren von Chlor nicht nachzuweisen. Man erhitzte nun das Salz in einem Platintiegel so, dass der Boden desselben nur schwach geröthet war. Nach dem Erkalten zeigte sich eine Gewichtsabnahme von einigen Milligrmm. und dabei war der Rückstand schwach gelblich geworden. Eine kleine Probe des letzteren, bekannterweise mit Jodkaliumstärkelösung und verdünnter Essigs. geprüft, gab augenblicklich eine starke Bläuung der Stärkelösung. Der Gegenversuch mit ungeglühtem kohlens. Baryt gab durchaus keine Reaction. Der Rückstand des geglühten kohlens. Baryts wurde jetzt einer schwachen Rothglühhitze während längerer Zeit ausgesetzt u. zwar bei geöffnetem Deckel, damit die Luft recht freien Zutritt hatte, wie man es herrichtet, wenn man einen kohlehaltigen Niederschlag ausglüht. Der Verlust betrug 30 Milligrm. (die ursprüngliche Menge 0,760 Grm.). Der erhaltene Rückstand hatte eine stärkere gelbliche Färbung angenommen und gab bei obiger Prüfung die stärkste Reaction. Behandelte man diesen Rückstand mit Wasser und Kohlensäure in bekannter Weise zur Darstellung von Wasserstoffhyperoxyd, so erhielt man eine Lösung, die, mit Jodkalium und Chloroform geschüttelt, sehr bald die deutliche Jodreaction gab. Der nach der Behandlung mit Wasser und Kohlensäure bleibende unbedeutende Rückstand gab nach dem Auswaschen und Trocknen immer noch die

deutlichsten Reactionen auf Bariumhyperoxyd. Vf. erblickt in dieser Bildung von Bariumhyperoxyd die Ursache, warum man bei der Bestimmung des Baryts als kohlens. Baryt immer etwas zu wenig findet. Mit kohlens. Strontian kann man dieselben Erscheinungen erhalten, und dabei nimmt der geglühte kohlens. Strontian keine gelbliche Färbung an. Bei sehr gesteigerter Temperatur zerfällt das Hyperoxyd wieder. — Endlich bietet auch der kohlens. Kalk, vorausgesetzt, dass er durchaus frei von Eisenoxyd ist, dieselbe Erscheinung dar. Am besten erhält man diese Bildung des Hyperoxydes unter Anwendung von oxals. Kalk. Glüht man denselben zuerst unter Zutritt der Luft, bis er vollkommen weiss erscheint, so erhält man bei der Prüfung desselben mit Jodkaliumstärke und Essigsäure durchaus keine Reaction. Wenn man aber diesen Rückstand eine Zeit hindurch einer sehr gelinden Hitze im Platintiegel aussetzt, so giebt derselbe nach dem Erkalten die deutlichste Reaction. Steigert man dann die Temperatur und lässt erkalten, so giebt der Rückstand wieder keine Reaction. Man sieht hieraus, dass man bei niedriger Temperatur die Bildung des Hyperoxydes hervorrufen und durch Steigerung der Temperatur das gebildete Calciumhyperoxyd wieder vernichten kann. (Ztschr. anal. Chem. **11.** 22.)

Anton Fleischer hat *neutrales oxals. Manganoxydul* durch Zusatz von Weinsäurelösung zu einer Lösung von übermangans. Kali dargestellt. Das Salz, dessen Existenz bisher als zweifelhaft angesehen wurde, ist im feuchten Zustande stark rosenroth, beim Trocknen über Schwefelsäure wird es bedeutend blässer, bei 100° oder höherer Temperatur fast farblos. In kaltem Wasser ist es wenig, in heissem etwas mehr löslich. Nach zwei Versuchen lösen 1000 Thle. heissen Wassers im Mittel 2,17 Thle. Mangansalz. Aus der siedend heissen Lösung scheidet sich auch beim längeren Stehen nichts ab, wird sie aber mit Alkohol bis zu beginnender Trübung versetzt, so scheiden sich nach einiger Zeit kleine harte Krystalle aus. Die Angabe in Gmelin's Handbuche **2.** 464, wonach das Salz durch kochendes Wasser Zersetzung erleidet, indem ein basisches Salz zurückbleibt, während ein saures in Lösung geht, hat Vf. folglich nicht bestätigt gefunden; im Gegentheile hat er das neutrale Salz auf diese Weise aus der Lösung vollkommen rein erhalten. In Mineralsäuren ist es vollkommen und leicht löslich. Die über Schwefels. getrockneten Krystalle ergaben bei 100—150° die Formel $Θ_4H_4MnΘ_8,2H_2Θ$. Ein saures Salz konnte auch durch Kochen mit Weinsäure nicht erhalten werden; das neutrale Salz ist in Weinsäure löslich. Die Lösung, mit Alkohol versetzt, liess einen weissen flockigen Niederschlag fallen. (Ber. Chem. Ges. **5.** 351.)

4. Organische Chemie.

A. A. de Aguiar, Ueber *Nitronaphtalin*. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin werden hauptsächlich 7 gut definirte nitrirte Producte gebildet, welche sich mit grösserer oder geringerer Mühe durch fractionirte Krystallisationen trennen lassen. Theoretisch sind es wohl nicht die einzigen dieser Classe, jedoch, da am leichtesten charakterisirbar, die bis jetzt am besten studirten Substitutionsproducte des Naphtalins. — *Mononitronaphtalin*, $Θ_{10}H_7(NΘ_2)$, erscheint aus Alkohol umkrystallisirt von eigenthümlichem unangenehmen Geruche, Schmelzp. 61° C. (also einige Grade höher als von den meisten Chemikern angegeben); krystallisirt aus conc. alkoholischen Lösungen recht gut, jedoch besser aus Eisessig. — *Dinitronaphtalin.* Die beiden isomeren Verbindungen, welche man erhält, wenn man 500 Grm. Salpetersäure auf etwa 150—160 Grm. des Naphtalins anwendet, lassen sich bekanntlich auf verschiedene Weise trennen, am besten aber durch Eisessig. Das staubtrockne Gemenge erhitzt man mit Essigsäure zum Kochen, decantirt nach kurzem Absetzen von dem Ungelösten, welches reines *α-Dinitronaphtalin*, $αΘ_{10}H_6(NΘ_2)_2$, darstellt u. am wenigsten löslich in diesem Mittel ist. Man wiederholt die Operation mit neuen Quantitäten Säure, bis aus diesen α-Dinitronaphtalin rein auskrystallisirt. Die aus den decantirten Flüssigkeiten krystallisirten Producte werden durch Erwärmen getrennt und nach einigen Fractionirungen erhält man *β-Dinitronaphtalin*, $βΘ_{10}H_6(NΘ_2)_2$, in grösseren rhomboidalen Krystallen von ausgezeichneter Reinheit. Etwas schwieriger gestaltet sich die Scheidung, wenn Trinitronaphtalin zugegen ist, da seine Löslichkeit sich der des β-Dinitronaphtalins sehr nähert und beide zusammen auskrystallisiren. α-Dinitronaphtalin krystallisirt in sechsseitigen Nadeln. Im reinen Zustande schmilzt es bei 216°, β-Dinitronaphtalin schmilzt bei 170°. — *Trinitronaphtalin.* Von den beiden isomeren Modificationen beschrieb Laurent eine und bestimmte deren Krystallform. Es ist dem Vf. gelungen, eine andere abzuscheiden, vom Schmelzp. 122° und grosser Löslichkeit in allen Mitteln; die Krystalle derselben scheinen zum monoklinischen Systeme, jedoch einer anderen Serie, wie die Laurent's, zu gehören; beide Modificationen werden bei der gewöhnlichen Einwirkung der Salpeters. auf Naphtalin erhalten; es ist jedoch schwierig, dieselben rein abzuscheiden. Besser verfährt man, wenn man von dem dinitrirten α und β ausgeht, wie Vf. es schon früher angeführt hat. Das α-Trinitronaphtalin, $αΘ_{10}H_5(NΘ_2)_3$, kennzeichnet sich am besten durch seine Löslichkeit; Essigsäure und Alkohol lösen es in grossen Quantitäten auf. Aus letzterem krystallisirt es dann in sägeförmig geordneten Blättern; hierzu leistet Chloroform die

besten Dienste, welches es gleich von dem sehr wenig löslichen β-Trinitronaphtalin scheidet; durch alkoholische Kalilauge wird seine Lösung roth gefärbt, welche Färbung beim Erhitzen dunkler wird. Ammoniak ruft dieselben Erscheinungen, jedoch nicht so energisch hervor als Kali. Trocken erhitzt detonirt es mit Hinterlassung eines kohligen Rückstandes und Auftreten von Untersalpetersäure. Conc. Schwefels. löst dieses Trinitronaphtalin bei 180° unter Gelbfärbung der Flüssigkeit auf. Bei 200° geht diese Farbe in Roth über, es entwickeln sich Gase, wie bei der Bildung des Naphtazarins. Setzt man diese Einwirkung bis 250° fort, so dass durch Wasser kein Trinitronaphtalin gefällt wird, so erhält man beim Kochen mit Wasser einen rothbraunen Niederschlag unter einer röthlichen Flüssigkeit, welche durch Kalilauge ihre Farbe nicht verändert, während der Niederschlag sich etwas violet färbt. Es bildet sich also keine Spur von Naphtazarin. Das β-Dinitronaphtalin von Laurent, welches später von Lautemann und dem Vf. beschrieben wurde, schmilzt bei 218° C., krystallisirt aus Alkohol und Chloroform, weil sehr wenig löslich, in kleinen Krystallen. Eisessig löst es ebenfalls auf, lässt es aber nach dem Erkalten nur in kleinen büschelförmigen Aggregaten fallen. — *Tetranitronaphtalin.* Das α-Tetranitronaphtalin, $\alpha C_{10}H_4(NO_2)_4$, welches bis jetzt noch nicht beschrieben wurde, ist in Alkohol fast unlöslich und fällt nach dem Erkalten der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit als fast amorphes Pulver nieder, welches nur das Mikroskop als schwefelgelbe Kryställchen erkennen lässt, jedoch aus Chloroform erhält man es in Gestalt schöner Krystallaggregate von lichtgelber Farbe. Dieselben sind ungemein hart, und da ihr Schmelzp. sehr hoch liegt, ist es unumgänglich nothwendig, sie zu diesen Bestimmungen nur in feinster Pulverform anzuwenden. Rein aus Chloroform krystallisirt, schmilzt es bei 259° C. und erstarrt wieder bei etwa 225°. Die Krystallform gehört dem prismatischen Systeme und dessen Combinationen an. Beim Erhitzen detonirt diese Verbindung heftig und lässt nur unbedeutenden kohligen Rückstand; steigert man die Hitze langsam, so kann man es fast ganz zum Sublimiren bringen. Kalilauge und Ammoniak geben den alkoholischen Lösungen dieses Körpers eine blutrothe Färbung. (Ber. Chem. Ges. 5. 370.)

C. Graebe, Ueber *Synthesen des Carbazols.* Die Untersuchungen von Berthelot über das Verhalten der Kohlenwasserstoffe beim Durchleiten durch glühende Röhren veranlassten den Vf., das *Anilin* derselben Behandlung zu unterwerfen, und zwar unternahm er den Versuch wesentlich in der Hoffnung, unter den auftretenden Producten Akridin oder Carbazol aufzufinden. Anilin wurde langsam durch eine stark rothglühende Porcellanröhre geleitet. Es gaben sich reichliche Mengen von Wasserstoff und Ammoniak u. ausserdem auch Cyanammonium zu erkennen. Das flüssige Destillat lieferte beim Behandeln mit Salzsäure einen Rückstand, aus dem durch Ausziehen mit Alkohol, Krystallisiren und Sublimiren theils farblose, theils gelblich gefärbte Krystalle erhalten wurden, die sich wie noch nicht vollkommen reines Carbazol verhielten. In die Pikrinsäureverbindung verwandelt, lieferten sie rothe Krystalle, die in Bezug auf Farbe, Schmelzpunkt etc. vollkommen mit der von Glaser und dem Vf. beschriebenen *Carbazol-Pikrinsäure* übereinstimmen. Durch eine Analyse wurde die Identität vollkommen sicher festgestellt. Der aus der Pikrinsäureverbindung durch Ammoniak ausgeschiedene Körper besass alle Eigenschaften des reinen Carbazols. Die Ausbeute war bei verschiedenen Versuchen nur eine sehr geringe. Vf. wiederholte deshalb dieselben nach dem Erscheinen der Mittheilung von Braun und Greiff (C.-Bl. 1872. 325) in der Art, dass er die Porcellanröhre mit Stücken von gebranntem Kalk anfüllte, erhielt aber keine relativ grössere Menge Carbazol. Der Kalk ist daher für die Synthese dieser Verbindung direct nicht von Bedeutung. Bei der Destillation in eisernen Kesseln kann er aber insofern von Einfluss sein, als durch die Kalkstücke leichter eine Ueberhitzung der Kesselwände eintreten kann, ehe alles Anilin abdestillirt ist. Die Synthese des Carbazols aus Anilin entspricht folgender Gleichung: $2\,C_6H_7N = C_{12}H_9N + H_2 + HN_3$. Diese Reaction lässt sich nun auf zwei bekannte zurückführen: erstens auf die Diphenylbildung aus Benzol und zweitens auf die Umwandlung des Anilins in Diphenylamin. Es würden sich demnach die beiden Benzolkerne unter Verlust zweier Wasserstoffatome unter sich vereinigen, während gleichzeitig auch das im Mol. zurückbleibende Stickstoffatom mit den beiden Benzolkernen in Verbindung tritt. Hiernach ist das Carbazol als Imidodiphenyl, entsprechend nebenstehender Formel: $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!>\!NH$ zu betrachten. Diese Ansicht erhält nun eine wichtige Stütze durch eine zweite Synthese des Carbazols, zu der den Vf. obige Formel geführt hat. Vergleicht man sie mit der Zusammensetzung des Diphenylamins, $(C_6H_5)_2H\}N$, so sieht man, dass der Uebergang des letzteren in ersteres durch Austritt zweier Wasserstoffatome und dadurch hervorgebrachte Bindung der beiden Phenylgruppen unter sich bewirkt werden könnte. Vf. vermuthete daher, dass auch das Diphenylamin beim Durchleiten durch glühende Röhren Carbazol liefern würde und zwar leichter und reichlicher wie Anilin. Der Versuch hat diese Erwartung vollkommen bestätigt. Man erhielt bei Anwendung von nur 10 Grm. Diphenylamin hinreichend Carbazol, um es vollkommen rein zu isoliren, die wesentlichsten Eigenschaften festzustellen und die Zusammensetzung durch eine Analyse der Pikrinsäureverbindung zu controliren. Vermuthlich wird sich das Carbazol

auch aus dem Benzidin oder einem anderen Diphenylderivate erhalten lassen, und Vf. beabsichtigt, in dieser Richtung seine Versuche noch auszudehnen, um neues Material zur Beurtheilung obiger Ansicht zu sammeln. Auch mit dem Verhalten des Carbazols scheint dieselbe ganz gut zu harmoniren. Dass diese Verbindung nicht den Charakter einer Base besitzt, wird nicht gegen die Auffassung als Imidodiphenyl sprechen, wenn man berücksichtigt, dass das Diphenylamin nur sehr schwach basische Eigenschaften besitzt, während die methylirten und äthylirten Aniline sich dem Anilin selbst in Bezug auf Verhalten gegen Säuren anschliessen. Werden also durch den Eintritt einer zweiten Phenylgruppe in Ammoniak die basischen Eigenschaften so geschwächt, dass Wasser selbst die Verbindungen mit den stärksten Säuren zerlegt, so kann es nicht auffallend erscheinen, dass bei noch innigerer Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome, wie es beim Uebergange von Diphenylamin in Imidodiphenyl der Fall ist, letztere Verbindung sich Säuren gegenüber indifferent verhält. Um die Richtigkeit obiger Formel weiter zu prüfen, ist Vf. augenblicklich mit dem Studium des Verhaltens von *Carbazol gegen Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid* beschäftigt. Er hat einen sich vom Carbazol durch Schmelzpunkt und Löslichkeit unterscheidenden Körper erhalten, den er nur bisher nicht vollkommen von unverändertem Carbazol hat trennen können, dessen Analyse aber zweifellos dafür spricht, dass sich *Monoacetylcarbazol* gebildet hat. Der Ansicht, dass das Carbazol als Imidodiphenyl zu betrachten sei, wird man hiernach einen ziemlichen Grad von Wahrscheinlichkeit nicht absprechen können. Doch muss unbedingt erst ein reicheres experimentelles Material gesammelt werden, um obige Formel eingehender zu discutiren und mit anderen zu vergleichen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 376.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Salkowsky, Ueber das Verhalten einiger *Sulphosäuren im thierischen Organismus.* Die Salze der zu untersuchenden Sulphosäuren wurden Kaninchen und einem Hunde, ersteren subcutan, letzterem in Wasser gelöst mit der Nahrung beigebracht. Das Natron*salz der Aetherschwefelsäure* wurde in Quantitäten von 4—6 Grm. ohne Beschwerde ertragen. — Bei Anwendung eines Gemisches von *para-* und *metaphenolsulphosaurem Natron* wurden ebenfalls weder bei Kaninchen noch bei Hunden irgend welche Symptome wahrgenommen. Der Urin giebt nach der Fütterung mit dem Salze direct mit einer Spur Eisenchlorid eine tiefblaue gesättigte Färbung, wie sie der Phenolschwefelsäure zukommt. Dieses Resultat steht im Widerspruche mit den Angaben von Sansom, welcher nach seinen Versuchen eine Spaltung und Ausscheidung als schwefels. Salz behauptet. Doch sind des Vf's. Resultate wohl nicht zu bezweifeln. Man kann darnach beim Eingeben von Phenolsulphos. beim Menschen nicht die Wirkung des Phenols erwarten. In der That besitzen auch die phenolsulphosauren Salze die hervorragendste physiologische Eigenschaft des Phenols, die antiseptische, wovon sich Vf. durch directe Versuche überzeugte, keineswegs, trotzdem auch dieses behauptet ist. — Versuche mit *benzolsulphos. Natron* blieben bei innerer Darreichung beim Hunde erfolglos. Der Urin enthielt sowohl bei directer Bestimmung als nach dem Einäschern nur wenig Schwefels. Als darauf dem Hunde 2 Grm. unter die Haut injicirt wurde, wurde die Säure unverändert durch den Urin ausgeschieden. Derselbe enthielt kein Phenol, das mit Rücksicht auf die Versuche von Schultzen (Eingeben von Benzol) bei einer Zersetzung der Säure im Körper vielleicht zu erwarten gewesen wäre. Bei einem Kaninchen ging die Säure ebenfalls unverändert durch den Organismus. (Zeitschr. anal. Ch. **11**. 113.)

Ad. Peltz, Ueber *Aether aceticus.* In Bezug auf die Vorschrift der russischen Pharmacopöe. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **11**. 106.)

E. Th. Jordan, Ueber die *medicinischen Essige.* (Acetum aromaticum, Acetum camphoratum, Acetum Colchici und Acetum Scillae.) (Pharm. Ztschr. f. Russl. **11**. 104.)

7. Analytische Chemie.

Heinr. Struve, *Bestimmung der Salpetersäure, der salpetrigen Säure und des Wasserstoffhyperoxydes mit einer Indigolösung.* In Bezug auf diesen Gegenstand sind Goppelsröder und Trommsdorff in einem überaus wichtigen Punkte zu verschiedenen Ansichten gekommen: Jener erkennt den Einfluss der Gegenwart der salpetrigen Säure bei der Bestimmung der Salpetersäure an, und zwar gestützt auf eine Reactionsangabe von Schönbein, sich vorbehaltend, genauere Versuche noch anzustellen; dieser dagegen negirt den Einfluss der salpetrigen Säure, und zwar sich stützend auf einige Versuche mit salpetrigs. Silberoxyd. Vf. hat zur Entscheidung der Frage vergleichende Versuche mit Lösungen von salpetersaurem Kali und salpetrigsaurem Ammoniak von bekanntem Gehalte ausgeführt und gefunden, dass die salpetrige Säure bei Gegenwart von Schwefelsäure einer Indigolösung gegenüber durchaus nicht indifferent ist; auch das Wasserstoffhyperoxyd verhält sich analog. (Ztschr. anal. Chem. **11**. 25.)

L. Brunner, Vorsichtsmaassregel bei *Phosphorsäurebestimmungen*. Die allbekannte Thatsache, dass bei gewöhnlicher Temperatur ein Zusatz von Chlorammonium die Fällung der schwefels. Magnesialösung durch Ammoniak verhindert, hat nicht mehr Statt, wenn die Flüssigkeit beim Zusatze des Ammoniaks warm ist. Schon bei 60—70° scheidet eine auch mit sonst hinlänglichen Mengen von Chlorammonium versetzte Lösung von schwefels. Magnesia auf Zugabe von Ammoniak weisse Flocken von Magnesiahydrat ab. (Der Niederschlag enthält nach dem Auswaschen keine Schwefelsäure). Um zu vermeiden, dass dieser Umstand zu einer Fehlerquelle bei der Bestimmung der Phosphors. wird, hat man daher Sorge zu tragen, dass die Flüssigkeit vor dem Zusatze des Ammoniaks vollständig abgekühlt ist. Vf. hat sich durch directe Versuche überzeugt, dass anderenfalls beträchtliche Irrthümer möglich sind. (Ztschr. anal. Chem. **11.** 30.)

R. Fresenius und **E. Luck**, Methode zur *Analyse des käuflichen rothen Phosphors*. Der käufliche rothe Phosphor ist in der Regel nicht vollkommen rein. Er enthält oft kleine oder grössere Mengen von gewöhnlichem Phosphor, welcher sich mit der Zeit zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure oxydirt und durch Anziehen von Wasser der Substanz eine feuchte Beschaffenheit giebt. Zur Prüfung verfahren die Vff. folgendermassen: 5 Grm. des zu untersuchenden amorphen Phosphors werden in einer Asbestfiltrirröhre mit Wasser ausgelaugt. Ein Theil der durchlaufenden Flüssigkeit wird mit rauchender Salpeters. oxydirt und dann die Gesammtmenge der Phosphors. darin bestimmt. Ein anderer Theil wird mit Salzsäure und überschüssiger Sublimatlösung im Wasserbade längere Zeit auf 60° erwärmt und aus der Menge des entstandenen Quecksilberchlorürs die phosphorige Säure berechnet, nach $PO_3 + 4HgCl + 2HO = 2Hg_2Cl + 2HCl + PO_5$. Bei der Einwirkung des Quecksilberchlorürs muss der Zutritt von directem Sonnenlichte abgehalten werden, weil sonst durch ausgeschiedenes metallisches Quecksilber eine Graufärbung des Chlorürs stattfinden würde. Indem man nun die gefundene phosphorige Säure auf Phosphorsäure umrechnet und diese letztere von der vorher gefundenen Phosphorsäuremenge abzieht, erhält man als Rest die Phosphorsäuremenge, welche als solche in dem Phosphor enthalten ist. — Die Gesammtmenge des rothen und gelben Phosphors wird bestimmt, indem man 0,5 Grm., wie vorher im Asbestfilterrohr durch Auswaschen mit Wasser, von phosphoriger Säure und Phosphors. befreit und dann den Rückstand (sammt dem Asbest) mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. oxydirt. In der gehörig behandelten Lösung wird dann die Phosphorsäure nach bekannter Methode bestimmt und daraus der Phosphor berechnet. — Die Menge des rothen Phosphors allein wird gefunden, wenn man wiederum 0,5 Grm. im Asbestrohre zuerst mit Wasser auswäscht, dann das Rohr auf ein zweites Kölbchen setzt, das den Phosphor benetzende Wasser durch absoluten Alkohol, diesen durch wasserfreien Aether verdrängt und dann durch Schwefelkohlenstoff den gelben Phosphor extrahirt. Der rückständige rothe Phosphor wird entweder trocken in einem Kohlensäurestrome bei 50° direct oder besser nach der Oxydation mittels Salpetersäure in Form von Phosphors. bestimmt. — Die Menge des gelben Phosphors endlich ergiebt sich, indem man zuerst die Schwefelkohlenstofflösung in einer kleinen tubulirten Retorte unter Zusatz von einer hinreichenden Menge Jod im Wasserbade bis zur Trockne verdampft, dann in die Retorte das alkoholisch-ätherische Filtrat zugiebt und ebenfalls zur Trockne verdampft. Das in der Retorte zurückbleibende Phosphorjodür, welches zum Theil schon durch das im Alkohol und Aether enthaltene Wasser zersetzt ist, wird durch Erwärmen mit Wasser und Salpeters. in Phosphorsäure übergeführt und diese nach dem Fällen mit Molybdänlösung und Ueberführung des Niederschlages in phosphorsaure Magnesia in bekannter Weise bestimmt. — Etwaige fremdartige Beimengungen der käuflichen Waare, wie Sand etc., werden am besten dadurch bestimmt, dass man die Probe in einem Kölbchen mit Jod und Wasser behandelt und die rückbleibenden Substanzen durch Filtriren von der Flüssigkeit trennt und wägt. Vf. hat bei einer in dieser Weise untersuchten Probe gefunden: 92,63 rothen Phosphor, 0,56 gelben Phosphor, 1,308 phosphorige Säure, 0,880 Phosphors., 4,622 Wasser und Verunreinigungen. (J. anal. Chem. **11.** 63.)

C. Draper, Anwendung des *Magnesiums bei der Marsh'schen Arsenprobe*. Die Schwierigkeit, arsenfreies Zink zu erhalten, führte den Vf. auf den Gedanken, zu oben genanntem Zwecke Magnesium zu benutzen in der im Handel vorkommenden Streifen- oder Bandform. Um die allzu rasche Wasserstoffentwickelung zu verhüten und den Gasstrom gehörig zu reguliren, giebt er dem Gasentwickelungsapparate folgende Form. Ein Glasrohr von etwa 1 Zoll im Durchmesser und 6 Zoll Länge ist an dem einen Ende zu einer Röhre von einer solchen Weite ausgezogen, dass man den Magnesiumstreifen bequem hineinschieben kann. Ausserdem ist dieser ausgezogene Theil krumm gebogen, so dass, wenn man das nicht ausgezogene offene Ende des Rohres nach oben und die ausgezogene Spitze nach unten hält, letztere etwa $^1/_2$ Zoll U-förmig nach oben gekrümmt ist. Das weite Ende des Rohres wird mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, in welchem das Gasableitungs- und das Trichterrohr angebracht wird. Ersteres steht dann mit dem Trockenapparate und Reductionsrohre in Verbindung wie bei der gewöhnlichen Marsh'schen Probe. Soll der Versuch beginnen, so bringt man in den U-förmig gebogenen Theil etwas Quecksilber, giesst durch

das Trichterrohr verdünnte Salzsäure und steckt durch das offene Ende des U-förmigen Rohres einen Magnesiumstreifen, worauf sofort die Gasentwickelung beginnt. Man lässt dieselbe eine Zeit lang gehen und prüft unter den bekannten Vorsichtsmassregeln auf ihre Reinheit u. s. w., führt dann die zu untersuchende Substanz ein und beendigt den Versuch wie gewöhnlich. (Polyt. J. **204**. 320.)

Anton Fleischer, Ueber die *Einwirkung des übermangansauren Kalis auf Weinsäure und Oxalsäure*. Wird zu einer wässrigen Weinsäurelösung übermangansaures Kali hinzugefügt, so wird die rothgefärbte Lösung in der Kälte schwierig, beim Erhitzen aber sogleich entfärbt; beim fortwährenden Hinzufügen des übermangansauren Kalis wird schliesslich die Bildung eines Niederschlages bemerkt, welcher zuerst weiss, dann stark rosenroth und bei weiterem Zusatze von Chamäleonlösung bräunlich wird. Wie sich Vf. im Verlaufe der Untersuchung überzeugte, stammt die weissliche Farbe des zuerst sich bildenden Niederschlages von beigemengtem sauren weins. Kali, sich bildend, indem überschüssige Weinsäure vorhanden war; während die bräunliche Farbe von MnO_2 herrührt, durch die Einwirkung der zuletzt überschüssigen Chamäleonlösung. Beide störende Umstände können aber vermieden werden, wenn die Lösung einer abgewogenen Menge Weinsäure zu der des übermangansauren Kalis so lange hinzugefügt wird, bis die Lösung entfärbt wird. Was die quantitativen Verhältnisse der Reaction betrifft, so ergab sich, dass die nämliche Quantität Weinsäure ohne Säurezusatz die Hälfte der mit Säurezusatz verbrauchten Chamäleonmenge zur Beendigung der Reaction forderte. Im ersteren Falle entsteht neutrales weins. Manganoxydul. Wird Oxalsäure mit übermangans. Kali ohne Säurezusatz behandelt, so werden gleiche Erscheinungen beobachtet, wie bei der Weinsäure. In Bezug auf die quantitativen Verhältnisse ergab sich, dass 5 CC. normale Oxalsäure mit Säurezusatz 8,25 CC., ohne Säurezusatz dagegen 5,25 derselben Chamäleonlösung erfordern. Hierbei bildet sich im letzteren Falle oxals. Manganoxydul. (Ber. Chem. Ges. **5**. 350.)

L. Brunner, Bemerkung zur *Zuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung*. Wenn man einen Niederschlag von Kupferoxydul, den man bei der Kupferbestimmung mit Fehling'scher Lösung erhält, auf einem gewogenen Filter sammelt, auswäscht und wägt, und dann zur Controle das Kupferoxydul in Oxyd verwandelt und abermals wägt, so erhält man von letzterem immer etwas zu viel im Vergleich mit dem Kupferoxydul. Vf. hat erkannt, dass dies durch Einwirkung der alkalischen Kupferlösung auf die Cellulose des Filtrirpapieres zu erklären ist, indem ein directer Versuch ihn überzeugt hat, dass durch blosses Filtriren und Auswaschen einer solchen Lösung das Filter an Gewicht verliert. Daraus erklärt sich, dass man bei der Gewichtsbestimmung des Kupferoxyduls zu wenig erhält. Es ist daher richtiger, in Fällen, wo durch Dunkelfärbung der Flüssigkeit die Titrirmethode unmöglich ist, die Zuckermenge nicht aus dem Kupferoxydul, sondern aus dem daraus dargestellten Kupferoxyd zu berechnen. (Ztschr. anal. Chem. **11**. 32.)

V. Griessmayer, Neue *Reaction auf Alkalien und vice versa auf Gerbsäure*. In einem Proberöhrchen mischt man einen Tropfen Gerbsäurelösung mit 1 C.-C. einer $^1/_{100}$ normalen Jodlösung. Man schüttelt, die Flüssigkeit verblasst sofort. (Es bildet sich hierbei Gallussäure und Jodwasserstoff.) Die Jodlösung darf nicht concentrirter sein, weil die Flüssigkeit sonst nicht vollständig sich entfärbt; wohl aber darf sie verdünnter sein. Zu dieser Mischung bringt man nun einen auf das Zehnfache verdünnten Tropfen von Ammon, oder einen C.-C. von einem Brunnenwasser, das nach dem Verdunsten der Kohlens. auf neutralem Lackmus eine ganz schwache alkalische Reaction zeigt: es entsteht sofort oder bei leisem Schütteln eine brillant rothe, im auffallenden Lichte ins Carmoisin ziehende Reaction, die sich längere Zeit erhält. Es ist das eine sehr empfindliche Reaction, die sich von der gewöhnlichen Gerbsäure- und Gallusreaction auf Zusatz von grösseren Mengen von Alkali nicht nur durch die charakteristische Färbung, sondern auch dadurch unterscheidet, dass die Flüssigkeit nicht in der Weise nachdunkelt durch Sauerstoffabsorption, wie es bei Anwendung von conc. Alkalien und ohne Jod der Fall ist. (Ztschr. anal. Chem. **11**. 43.)

J. Loewenthal, *Prüfung des Indigo's*. Da den Vf. alle Indigoprüfungen, welche auf Oxydation der schwefelsauren Indigolösung beruhen, nicht befriedigen, so beschränkt er sich gegenwärtig auf die Aschenbestimmung des Indigo's und hält dafür, dass sie sicherere Anhaltspunkte als die Oxydationsbestimmungen giebt. Es sind ihm Indigosorten mit 29 p. c. Aschengehalt vorgekommen, während er gegenwärtig einen sich als vorzüglich erweisenden Indigo verarbeite, der nur 4,5 p. c. Asche liefere. (Ztschr. anal. Chem. **11**. 45.)

Heinrich Struve, *Benutzung einer Tanninlösung zur Abscheidung des Blutfarbstoffes aus Lösungen*. Setzt man zu einer Hämatin enthaltenden Flüssigkeit erst etwas Ammoniak oder Aetzkali, dann eine Tanninlösung und darauf Essigsäure bis zur deutlichen sauren Reaction, so erhält man einen dunkelgefärbten Niederschlag, der sich rasch aus der Flüssigkeit absetzt. Dieser Niederschlag, gerbs. Hämatin, lässt sich auf einem Filter sammeln, auswaschen und nach dem Trocknen giebt er bei Behandlung mit Salmiak und Essigsäure in bekannter Weise die ausgezeichnetsten Häminkrystalle. Mit dieser Reaction ist man im Stande die Gegenwart von Blut in Lösungen noch dann nachzuweisen, wenn alle

anderen Reactionen schon versagen. 22 C.-C. eines mit 0,023 p. c. Blut versetzten Harnes reichten hin, um einen Niederschlag mit einer Tanninlösung zu geben, mit dem man viele Versuche auf Häminkrystalle anstellen konnte. Diese Abscheidung des Hämatins versagt bei Harn erst, wenn starke alkalische Fäulniss eingetreten ist. In vielen Fällen, wo Vf. pathologischen Harn auf das Vorkommen von Blutfarbstoff zu untersuchen hatte, konnte er die obige Methode mit grösstem Vortheil anwenden. Selbst in solchen Fällen, wo es mit den gewöhnlichen Methoden nicht möglich war, die Gegenwart von Albumin im Harn nachzuweisen, konnte man mit Hülfe des Tanninniederschlages Häminkrystalle darstellen und somit die Gegenwart von Blutfarbstoff darlegen. — Diese Untersuchungen brachten es mit sich, dass Vf. die verschiedenen Methoden zum *Nachweis von Albumin* versuchen und vergleichen konnte und gestützt auf diese Versuche giebt er jetzt der von Hoppe-Seyler vorgeschlagenen Methode den Vorzug. Nach dieser säuert man die zu prüfende Flüssigkeit mit Essigsäure an, setzt ein der Flüssigkeit gleiches Volum einer gesättigten Lösung von schwefels. Natron hinzu und erhitzt nun bis zum Kochen, wobei sich auch die unbedeutendsten Spuren von Albumin abscheiden. (Ztschr. anal. Chem. **11**. 29.)

8. Technische Chemie.

Metallurgie.

G. von Uslar, *Montanistische Skizzen aus Mejico.* (Fortsetzung.) (B.- u. Hüttenm.-Z. **31**. 185.)

Georg Lunge, Beschreibung der Kupfergewinnung aus Kies-Abbränden im Tyne-District. (Polyt. Journ. **204**. 288.)

Khern's *Eisenhohofen für Braunkohlenbetrieb.* Bei der Verwendung der Braunkohlen zum Eisenhohofenbetrieb sind folgende Bedingungen zu erfüllen: Die Verkohlung der Lignite muss in unmittelbarer Nähe der Gicht durch die Gichtgase geschehen, da die Kohlen bei weiterem Transporte sonst bedeutend zerfallen oder Feuchtigkeit wieder aufnehmen; die Construction des Schmelzofens muss bei zweckmässiger Vorbereitung der Art sein, dass das Zerfallen der Kohlen den Schmelzbetrieb nicht stört. Unter der Voraussetzung, dass eine Vorbereitung der Schmelzmaterialien in den höheren Zonen oberhalb des Kohlensackes nicht stattfindet, so dass die Erze auf ihrem Wege bis dahin fast gar keine Veränderung erleiden, sondern von hier ab erst die Reduction und mit dieser die Carbonisation beginnt, nimmt Khern die Vorbereitung der Schmelzmaterialien ausserhalb des Ofenschachtes vor und beseitigt gegen Zweidrittel der ganzen Höhe des Ofens. Letzterer ist demgemäss nur bis zur Höhe des Kohlensackes etwa 17 Fuss hoch aufgeführt, und es werden die abgeleiteten Gichtgase benutzt, in eigenen Apparaten die Lignite zu verkohlen, die Erze zu rösten und den Wind zu erhitzen. Der Verkohlungsofen ist so eingerichtet, dass die vom Schmelzofen abziehenden durch einen Scheider getheilten Gase zwei Canäle durchströmen, über welchen in 2 Reihen 18—20 gusseiserne Verkohlungskästen, mit 20 Ctr. Fassungsraum und mit Deckeln zu schliessen, aufgestellt sind. Sowohl Boden als Seitenwände werden von den Gasen umspült und Röhren führen aus den Kästen die entwickelten Theerdämpfe in Condensatoren ab. Zum Rösten der Erze dienen die Fillafer'schen Oefen. Ein solcher Hohofen nebst Zubehör an Verkohlungsöfen, Röstöfen, Winderhitzungsapparaten, Esse etc. soll 100000 Gulden kosten und der Centner weisses Roheisen für 2 Guld. 30 Kr. zu erzeugen sein. Zu diesen aus dem Berichte über die Gratzer Industrie-Ausstellung entnommenen Angaben bemerkt A. Brunner, dass obigem Vorschlag zur Verwerthung der Braunkohlen vom theoretischen Standpunkte aus wohl einige Bedenken entgegen zu setzen seien, namentlich dasjenige, dass der dem Erze nur gestattete kurze Weg von der Gicht bis zum Schmelzraume zu dessen Reduction und Kohlung kaum hinreichen werde. Vorschläge, Braunkohlen und Lignite zum Roheisenschmelzprocesse zu verwenden, wären zuerst vom k. k. Bergrath Wagner zu Mariazell gemacht und nicht ohne zufriedenstellende Resultate seien dieselben von ihm in Cupoloöfen zu St. Stefan in Steyermark angewandt. Neuerdings seien mit besonderem Eifer und bestem Erfolge wieder Versuche in Angriff genommen, Köflacher Braunkohlen zu vercoaken und dieselben zu Olsa bei Friesach im Hohofen bis zu $^1/_3$ der Brennstoffgicht zuzusetzen. Auch zu Galan im Schillthale (Siebenbürgen) ist seit 2 Monaten ein Hohofen mit roher Braunkohle in Betrieb gesetzt, welcher ohne wesentliche Störung geht. (B.- und Hüttenm.-Z. **31**. 189.)

Zuckerfabrication.

Knapp, Ueber die *Entkalkung der Knochenkohle mit Holzessigsäure.* Vf. liess Salzs. und Essigsäure, beide chemisch rein und auf die Stärke von 2 p. c. verdünnt, auf die drei Categorien von Kohle, ganz erschöpfte, halb erschöpfte und ganz frische, die in allen Fällen ähnlich wie gröberes Schiesspulver gekörnt war, je 3 Tage lang in der Kälte einwirken. Nach Bestimmung der durch Wiederholung zu entfernenden Quantität Kalk wurde

hitzt wird. Auch hier verbindet man die Steinkrüge mit einem passenden Condensator, der das Verdichtete zeitweilig zurückfliessen lässt.

Die beschriebene Methode der Darstellung des Fluorborkaliums ist unter allen zur Zeit bekannten die vortheilhafteste und giebt eine sehr schöne Ausbeute, indem die obige Mischung 35 Grm. reinen Fluorborkaliums liefert.

Das Fluorborkalium kann auch durch Einwirkung von Borsäure auf Kieselflusssäure in der Wärme und nachherige Behandlung mit kohlensaurem Kali erhalten werden, doch ist diese Methode langwierig und liefert keine bedeutende Ausbeute, so dass Vf. sich begnügen muss, hiervon Erwähnung gethan zu haben.

Die anderen Methoden der Darstellung sind allgemein bekannt.

2. *Eigenschaften des Fluorborkaliums.* Diese Verbindung bildet bekanntlich ein glänzendes krystallinisches Pulver, an welchem man unter dem Mikroskope deutliche Krystalle wahrnimmt, welche dem orthorombischen Krystallsysteme anzugehören scheinen. Es muss competenten Krystallographen überlassen werden, durch genaue Messungen das Krystallsystem festzustellen, dies um so mehr, da einzelne Krystalle Aehnlichkeit mit tesseralen Formen zeigen. Man erhält diesfalls die deutlichsten Krystalle durch freiwilliges Verdunsten der wässerigen Lösung auf einem Uhrschälchen.

Die Dichte des Fluorborkaliums wurde wiederholt und dies theils mittels der gesättigten wässrigen Lösung, theils mittels Petroleum und zwar bei 20° mit folgendem Resultate bestimmt: Mittels der wässerigen Lösung an 2,6 Grm. Salz zu 2,524, mittels Petroleum an 4,7 Grm. Salz zu 2,498.

Die Löslichkeit im Wasser wurde zuerst von BERZELIUS ermittelt. Nach diesem lösen 100 Thle. kaltes Wasser 1,42 Thle. Salz auf, wonach sich berechnen würde, dass 1 Thl. Salz 70,4 Thle. Wasser zur Lösung erfordern würde. Vf. bemerkt, dass nach seiner Bestimmung hier ein Druck- oder Schreibefehler obwalten müsse, und dass es wohl heissen sollte 100 Thle. Wasser nehmen 0,42 Thle. Salz auf. Vf. fand nämlich in einer durch anhaltendes Schütteln mit Salzüberschuss bereiteten kalt gesättigten Lösung bei 20°C. Temperatur auf 100 Thle. Wasser 0,4462 Thle. Salz, was von 0,42 nicht viel abweicht, und da man nicht wohl annehmen kann, dass BERZELIUS bei der Löslichkeitsbestimmung einen Fehler begangen habe, so findet die obige Angabe in einem Druck- oder Schreibefehler ihre genügende Erklärung.

Nach des Vfs. Zahlenangabe erfordert demnach 1 Thl. Salz 223 Thle. Wasser von 20° C. Temperatur zu seiner Lösung.

Wird die Lösung der Art bereitet, dass man eine in der Wärme gesättigte Lösung nach dem vollkommenen Erkalten fleissig schüttelt, so findet man nun etwas mehr Salz in Lösung, z. B. bei einem Versuche nunmehr auf 100 Thle. Wasser von 20°C. 0,48 Grm. Salz, was darin seinen Grund hat, dass sich ein Theil des Salzes in der Wärme rasch zersetzt, wie Vf. später nachweisen wird. In der Wärme ist die Verbindung bedeutend löslicher, so dass man selbe durch Krystallisation aus heisser Lösung reinigen kann. Vf. fand, dass eine bei 100°C. gesättigte Lösung auf 45,767 Grm. Wasser 2,933 Grm. Salz enthielt, wonach sich berechnet, dass 1 Thl. Salz 15,94 Thle. Wasser von 100° C. zur Lösung erfordert. Bei diesem Versuche, der mit zwei anderen sehr nahe übereinstimmt, wurde die Vorsicht beobachtet, bei der Bestimmung der Löslichkeit die Lösung auf das überschüssige Salz nicht länger einwirken zu lassen, als es eben der Zweck erforderte. Der Gehalt der Salzlösung wurde in allen diesen Fällen durch Eindampfen und Wägen des scharf getrockneten Rückstandes in einer Platinschale bestimmt.

Zersetzbarkeit des Salzes durch Wasser. — Man schreibt bekanntlich allgemein dem Borfluorkalium eine neutrale Reaction zu, durch welche sich dasselbe von dem Kieselfluorkalium auffallend unterscheidet. Indessen gerade das Verhalten des Salzes bei Gegenwart von Wasser gegen die geeigneten Farbstoffe wie Lackmus bietet den Beweis, dass dasselbe von dem Wasser theilweise zersetzt wird, und zwar langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen der Lösung. Bringt man nämlich zu einer so eben durch Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur bereiteten Lösung des Salzes etwas Lackmustinctur, so ist die Reaction anfänglich neutral, wird aber beim Stehen allmälig sauer. Dasselbe geschieht sogleich, wenn man mit Wasser verdünnt. Bringt man zu einer kalt gesättigten Lösung, welche die sauere Reaction angenommen hatte, tropfenweise titrirte Lauge hinzu, bis die Reaction wieder eben alkalisch geworden, so wird die Flüssigkeit nach längerem Stehen abermals sauer,

Ferd. Springmühl, Versuche über den *Echtheitsgrad der Theerfarbstoffe.* (Schluss.) (Must.-Ztg. 21. 121.)

L. Erkmann, Zur *mikroskopischen Photographie.* Legt man dünne Querschnitte von Pflanzentheilen u. s. w. über Nacht in eine nicht zu conc. Anilinroth-Lösung, so werden diese Pflanzentheile vollständig roth gefärbt. Wäscht man diese Pflanzentheile aber mehrmals mit Wasser aus, so lassen die nicht stickstoffhaltigen Stoffe das Anilinroth fahren, während die stickstoffhaltigen schön roth gefärbt erscheinen. Hauptsache ist, dass die Anilinroth-Lösung nicht zu conc. ist, damit das Bild, unter dem Mikroskope betrachtet, auch feine Schattirungen zeigt und nicht gleichmässig roth erscheint. Von grösserer Wichtigkeit zeigt sich diese Färbung beim Photographiren, indem das Bild mehr Contrast zeigt. Da die rothen Lichtstrahlen nur sehr schwach auf Jodsilber einwirken, so wird eine derartig erzeugte positive Photographie alle stickstoffhaltigen Substanzen dunkler und alle stickstofffreien Substanzen heller erscheinen lassen, was den Werth des Bildes jedenfalls sehr hebt. Jodlösung und salpeters. Quecksilber sind nicht mit demselben Erfolge zu diesem Verfahren anwendbar. (Ztschr. anal. Chem. 11. 37.)

Ueber das Fluorborkalium.

Die Auffindung einer Methode, welche es ermöglicht, diese interessante Verbindung in beliebiger Menge aus Flussspath, Borsäure und Salzsäure darstellen zu können, zugleich die Bemerkung, dass die Lehrbücher bezüglich dieser Substanz mehrere wesentliche Unrichtigkeiten enthalten, gaben Veranlassung zu einer näheren Untersuchung, deren erste Resultate in Folgendem vorliegen.

1. *Neue Darstellungsweise des Fluorborkaliums.* Lässt man auf ein Gemisch von reinem am besten geschlämmten Flussspath krystallisirte Borsäure u. conc. (rohe) Salzsäure nahe der Siedetemperatur einwirken, so bemerkt man eine auffallende Abnahme des Volums des Flussspathes, und kann man es bei guter Wahl des Verhältnisses dahin bringen, den Flussspath gänzlich in Lösung zu bringen, und dies im Laufe weniger Stunden. Prüft man die erhaltene Flüssigkeit, so ergiebt sich leicht, dass selbe Fluorborverbindungen enthält, und kann man z. B. durch Zusatz von Kaliumsalzen mit Leichtigkeit Fluorborkalium erhalten, welches von den kleinen Antheilen des beigemengten Kieselfluorkaliums leicht geschieden werden kann.

Man nimmt zur Anstellung des Versuches im Kleinen am besten einen geräumigen Glaskolben, der mittels eines Kautschukstöpsels mit einem weiten langen Glasrohre verbunden ist, welches in der Mitte zu einer geräumigen Kugel aufgeblasen ist. Vf. wendet bei seinen Versuchen 156 Grm. geschlämmten reinen Flussspath, 62 Grm. krystallisirte gewöhnliche Borsäure, 327 Grm. rohe Salzsäure (von 33 p. c. Gehalt an HCl), oder ein Multiplum dieser Zahlenangaben an und verdünnt mit dem halben Volumen Wasser vom Volumen der Salzsäure. Vf. erwärmt auf dem mit Asbest belegten Drahtnetze und steigert die Temperatur des geneigten Kolbens so hoch als es eben angeht, ohne dass Dämpfe aus dem Glasrohre entweichen. Dieses verhindert überhaupt beim vorsichtigen Erhitzen jeden Verlust an Bor- u. Salzsäure, indem sich diese darin condensiren und zurückfliessen. Wenn nach Verlauf von 2—3 Stunden das Volumen des Flussspathes nicht weiter abnimmt, so lässt man den Apparat erkalten, verdünnt mit dem halben Vol. Wasser und filtrirt durch ein von einem Leinenfilter gestütztes Papierfilter. Das Filtrat wird so lange mit einer warm gesättigten Salpeter- oder Chlorkalium-Lösung versetzt, als sich noch ein Niederschlag absetzen will, dieser auf einem Leinenfilter oberflächlich ausgewaschen und hierauf kräftig ausgepresst. Man befeuchtet das Filter nach dem Pressen mit Wasser, presst wieder aus und wiederholt dieses etwa dreimal. Hierauf zerreibt man das gepresste Salz mit Wasser und wäscht nun so lange, bis die Chlorreaction sehr schwach wird. Man presst nun abermals aus u. krystallisirt aus einer siedend gesättigten ammoniakalischen Lösung um. Letzteres ist nothwendig, um einen Rückhalt des Kieselfluorkaliums zu zersetzen. Die erhaltenen Krystalle werden nach dem Erkalten ausgesüsst und gepresst, eventuell noch einmal der gleichen Behandlung unterzogen. Auf diese Art soll der Verlust durch Aussüssen möglichst verringert werden, da das Salz in Wasser merklich löslich ist. (In 223 Theilen Wasser v. 20° C.)

Die erste saure Mutterlauge mit einer nicht ganz zur Sättigung ausreichenden Menge Kalkspath versetzt, scheidet noch etwas Fluorborkalium ab, doch steht diese kleine Menge in der Regel nicht für diese Mühe, ebenso wenig wie das Abdampfen der Waschwässer, wenn es nicht ganz kostenlos geschehen kann.

Will man im Grossen operiren, so nimmt man geräumige Steinkrüge, in denen das betr. Material mittels heissen Wassers oder auch noch besser Dampf, der selbe in einem Behälter umgiebt, er-

hitzt wird. Auch hier verbindet man die Steinkrüge mit einem passenden Condensator, der das Verdichtete zeitweilig zurückfliessen lässt.

Die beschriebene Methode der Darstellung des Fluorborkaliums ist unter allen zur Zeit bekannten die vortheilhafteste und giebt eine sehr schöne Ausbeute, indem die obige Mischung 35 Grm. reinen Fluorborkaliums liefert.

Das Fluorborkalium kann auch durch Einwirkung von Borsäure auf Kieselflusssäure in der Wärme und nachherige Behandlung mit kohlensaurem Kali erhalten werden, doch ist diese Methode langwierig und liefert keine bedeutende Ausbeute, so dass Vf. sich begnügen muss, hiervon Erwähnung gethan zu haben.

Die anderen Methoden der Darstellung sind allgemein bekannt.

2. *Eigenschaften des Fluorborkaliums.* Diese Verbindung bildet bekanntlich ein glänzendes krystallinisches Pulver, an welchem man unter dem Mikroskope deutliche Krystalle wahrnimmt, welche dem orthorombischen Krystallsysteme anzugehören scheinen. Es muss competenten Krystallographen überlassen werden, durch genaue Messungen das Krystallsystem festzustellen, dies um so mehr, da einzelne Krystalle Aehnlichkeit mit tesseralen Formen zeigen. Man erhält diesfalls die deutlichsten Krystalle durch freiwilliges Verdunsten der wässerigen Lösung auf einem Uhrschälchen.

Die Dichte des Fluorborkaliums wurde wiederholt und dies theils mittels der gesättigten wässrigen Lösung, theils mittels Petroleum und zwar bei 20° mit folgendem Resultate bestimmt: Mittels der wässerigen Lösung an 2,6 Grm. Salz zu 2,524, mittels Petroleum an 4,7 Grm. Salz zu 2,498.

Die Löslichkeit im Wasser wurde zuerst von Berzelius ermittelt. Nach diesem lösen 100 Thle. kaltes Wasser 1,42 Thle. Salz auf, wonach sich berechnen würde, dass 1 Thl. Salz 70,4 Thle. Wasser zur Lösung erfordern würde. Vf. bemerkt, dass nach seiner Bestimmung hier ein Druck- oder Schreibefehler obwalten müsse, und dass es wohl heissen sollte 100 Thle. Wasser nehmen 0,42 Thle. Salz auf. Vf. fand nämlich in einer durch anhaltendes Schütteln mit Salzüberschuss bereiteten kalt gesättigten Lösung bei 20° C. Temperatur auf 100 Thle. Wasser 0,4462 Thle. Salz, was von 0,42 nicht viel abweicht, und da man nicht wohl annehmen kann, dass Berzelius bei der Löslichkeitsbestimmung einen Fehler begangen habe, so findet die obige Angabe in einem Druck- oder Schreibefehler ihre genügende Erklärung.

Nach des Vf's. Zahlenangabe erfordert demnach 1 Thl. Salz 223 Thle. Wasser von 20° C. Temperatur zu seiner Lösung.

Wird die Lösung der Art bereitet, dass man eine in der Wärme gesättigte Lösung nach dem vollkommenen Erkalten fleissig schüttelt, so findet man nun etwas mehr Salz in Lösung, z. B. bei einem Versuche nunmehr auf 100 Thle. Wasser von 20° C. 0,48 Grm. Salz, was darin seinen Grund hat, dass sich ein Theil des Salzes in der Wärme rasch zersetzt, wie Vf. später nachweisen wird. In der Wärme ist die Verbindung bedeutend löslicher, so dass man selbe durch Krystallisation aus heisser Lösung reinigen kann. Vf. fand, dass eine bei 100° C. gesättigte Lösung auf 45,767 Grm. Wasser 2,933 Grm. Salz enthielt, wonach sich berechnet, dass 1 Thl. Salz 15,94 Thle. Wasser von 100° C. zur Lösung erfordert. Bei diesem Versuche, der mit zwei anderen sehr nahe übereinstimmt, wurde die Vorsicht beobachtet, bei der Bestimmung der Löslichkeit die Lösung auf das überschüssige Salz nicht länger einwirken zu lassen, als es eben der Zweck erforderte. Der Gehalt der Salzlösung wurde in allen diesen Fällen durch Eindampfen und Wägen des scharf getrockneten Rückstandes in einer Platinschale bestimmt.

Zersetzbarkeit des Salzes durch Wasser. — Man schreibt bekanntlich allgemein dem Borfluorkalium eine neutrale Reaction zu, durch welche sich dasselbe von dem Kieselfluorkalium auffallend unterscheidet. Indessen gerade das Verhalten des Salzes bei Gegenwart von Wasser gegen die geeigneten Farbstoffe wie Lackmus bietet den Beweis, dass dasselbe von dem Wasser theilweise zersetzt wird, und zwar langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen der Lösung. Bringt man nämlich zu einer so eben durch Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur bereiteten Lösung des Salzes etwas Lackmustinctur, so ist die Reaction anfänglich neutral, wird aber beim Stehen allmälig sauer. Dasselbe geschieht sogleich, wenn man mit Wasser verdünnt. Bringt man zu einer kalt gesättigten Lösung, welche die sauere Reaction angenommen hatte, tropfenweise titrirte Lauge hinzu, bis die Reaction wieder eben alkalisch geworden, so wird die Flüssigkeit nach längerem Stehen abermals sauer,

neutralisirt man wieder, so tritt die saure Reaction abermals ein und so fort, so dass man im Verlaufe einiger Tage sehr ansehnliche Mengen C.-C. Normallauge zur Sättigung verbraucht. Nimmt man zu dem Versuche eine gesättigte Lösung, welche wochenlang gestanden, so verbraucht man zur Neutralisirung sogleich ziemlich viel Alkali, z. B. bedürften 50 C.-C. einer gesättigten Lösung, die 4 Wochen lang gestanden hatte, 2 C.-C. Normalnatronlauge zur Sättigung, und trat beim Erhitzen abermals die saure Reaction ein. Während also die Zersetzung des Salzes bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit erfordert, ist sie hingegen bei höherer Temperatur viel auffallender, denn schon eine heiss bereitete Lösung der Verbindung reagirt sauer. Als Vf. 0,4 Gramm der Verbindung mit 200 C.-C. Wasser nahe dem Kochpunkte erhitzte, das verdampfte Wasser zeitweilig ersetzte und die sauere Reaction mit Normallauge hinwegnahm, verbrauchte er für diese kleine Salzmenge im Verlaufe von 8 Tagen 9,55 C.-C. Normallauge, alsdann blieb die Reaction neutral.

Da dieses interessante Verhalten des Fluorborkaliums bisher nicht bekannt war und auch nicht vermuthet werden konnte, so hat Vf. anfänglich dafür gehalten, dass hier die Kieselerde des Glases durch Bildung von Kieselfluorkalium ins Spiel komme, allein diese kommt hier nicht in Betracht, wie sich daraus ergiebt, dass 1. die Erscheinungen in Platingefässen ganz dieselben sind; 2. aus Kieselfluorgas bereitete, gut ausgesüsste Kieselerde kein rascheres Eintreten der saueren Reaction bewirkt, wenn man selbe mit der Lösung des Salzes kocht. Versuche in der Absicht angestellt, um zu sehen, ob diese Zersetzung durch Zusatz gewisser Neutralsalze, z. B. Salpeter, hintangehalten werden kann, ergaben ein negatives Resultat. Auf die Frage, worin die Zersetzung des Fluorborkaliums besteht, lässt sich antworten, dass hier höchst wahrscheinlich eine Spaltung des zersetzenden Antheiles in Fluorkalium und freie Borfluorwasserstoffsäure eintritt, welche Stoffe sich beim Verdunsten des Wassers wiederum zu dem ursprünglichen Salze vereinigen.

Lässt man z. B. eine sehr stark saure Lösung auf einem Uhrschälchen freiwillig verdunsten, so erhält man durchaus nur Krystalle von Fluorborkalium, nach deren Beseitigung das Glas vollkommen glänzend erscheint.

Verhalten in der Wärme u. Flammenfärbung. Erhitzt man die krystallisirte Verbindung in einem Glaskölbchen, so verknistern die Krystalle ziemlich heftig, entwickeln, falls sie nicht vorher sehr gut ausgetrocknet worden, etwas Wasserdampf, der sich im kälteren Raume condensirt, und schmelzen endlich sehr leicht und noch vor Glühhitze zu einer wasserhellen Masse, die beim Erkalten milchweiss wird. Erhitzt man stärker, so kommt die Masse in der Glühhitze ins Kochen und entwickelt Fluorborgas, welches an der Luft stechende Dämpfe verbreitet. Der Rückstand, wesentlich Fluorkalium, zerfliesst an der Luft. Fasst man etwas der mit Wasser benetzten Verbindung mit dem Platindraht und lässt die ungefärbte Flamme der Bunsen'schen Lampe einwirken, so wird dieselbe sehr schön grün gefärbt; diese Färbung macht bald einem Gemische von Grün und Violet Platz, endlich wenn alles Fluorbor in der Hitze ausgetrieben worden, tritt die schön violette Färbung des Fluorkaliums ein. Erhitzt man lange und hoch genug, so hinterbleibt kein Rückstand.

Durch dieses Verhalten und ihre physikalischen Eigenschaften ist diese Verbindung so bezeichnet, dass man selbe daran sehr leicht erkennen kann.

Die so prachtvolle Flammfärbung schien es wahrscheinlich zu machen, dass diese Substanz einer nützlichen Anwendung in der Feuerwerkerei fähig wäre und stellte Vf. diesfalls mit Mischungen verschiedener Art, z. B. solchen, die chlorsaures Kali und Schwefel oder Kohle enthalten, ferner solchen mit salpetersaurem Kali Versuche an, allein durchwegs ohne günstigen Erfolg.

An diesem Orte sei auch noch bemerkt, dass die vor dem Löthrohr am Platindraht erhitzte Perle in keiner Zeit ein beim Erkalten klares Glas liefert, wie es beim Kieselfluorkalium der Fall ist.

Zersetzbarkeit durch Kieselflusssäure. Das Fluorborkalium wird durch Kieselflusssäure unter geeigneten Verhältnissen in der Wärme sehr leicht zersetzt, indem Kieselfluorkalium und Fluorborwasserstoffsäure gebildet werden. Um die Zersetzung vollständig zu machen, muss man das Salz in der eben genügenden Menge kochenden Wassers auflösen, überschüssige Kieselflusssäure und, nach Erkalten, das doppelte Volum Weingeist

zusetzen. In dieser Art wird alles Kali als Kieselfluorkalium abgeschieden, wie der Vf sich durch Versuche überzeugt hat. Als man z. B. 0,4 Grm. der reinen und trockenen Verbindung in 7 Grm. kochenden Wassers gelöst und mit 10 C.-C. Kieselflusssäure, enthaltend 0,58 Grm. ($HFl, SiFl_2$) in der beschriebenen Art zersetzte, entsprach das gefällte, mit titrirter Lauge gemessene Kieselfluorkalium einem Gehalte von 0,1237 Grm. Kalium, anstatt der darin enthaltenen 0,1241 Grm. Kalium. Bei einem zweiten Versuche gaben 0,45 Grm. Salz mit 20 C.-C. Kieselflusssäure, enthaltend 1,16 Grm. ($HFl, SiFl_2$), zersetzt 0,1386 Grm. Kalium, anstatt der darin enthaltenen 0,1396 Grm. Kälium. Wie sich aus diesen und anderen Versuchen ergiebt, kann demnach in dieser Art der Gehalt an Kalium leicht und scharf bestimmt werden. Auffallend ist, dass bei dem ersten Versuche schon ein geringer Ueberschuss von Kieselflusssäure zur vollständigen Zersetzung ausreichte, denn der Rechnung zu Folge erfordern 0,4 Grm. 0,228 Grm. ($HFl, SiFl_2$) zur Zersetzung, während wirklich 0,58 Grm. ($HFl, SiFl_2$) genommen wurden.

Einwirkung einer sauren Lösung von Kieselerde. Es ist bereits angegeben worden, dass Kieselerdehydrat auf die Verbindung selbst beim Kochen nicht merklich einwirkt. Lässt man jedoch eine Auflösung von Kieselerdehydrat in Salzsäure, erhalten durch Zusammenbringen einer verdünnten Wasserglaslösung mit Salzsäure, auf Fluorborkalium in der Wärme einwirken, so bemerkt man sehr bald (bei nicht zu verdünnter Lösung des Fluorborkaliums), dass sich das schön opalisirende Kieselfluorkalium absetzt. Man verfährt am besten in der Art, dass man zu einer heiss gesättigten Lösung des Salzes eine entsprechende Menge der Kieselerdelösung hinzufügt und einige Zeit erwärmt. Man kann nach dem Erkalten durch Zusatz von Weingeist das gebildete Kieselfluorkalium vollständig, jedoch mit Borfluorkalium gemengt, ausfällen und durch Titriren, welches man rasch durchführen muss, seiner Menge nach sehr angenähert bestimmen. Die Menge des gebildeten Kieselfluorkaliums hängt insbesondere von der Dauer der Einwirkung ab, sie ist sehr gering, wenn diese nur ganz kurze Zeit, z. B. 5 Minuten dauerte. Beispielweise sei hier angegeben, dass dem Vf. bei einem derartigen Versuche 0,3 Grm. Fluorborkaliums 0,226 Grm. Kieselfluorkaliums lieferten. (Vom Vf. mitgetheilt.)

Technische Notizen.

Kitt für zerbrochene Glas- und Porcellanschalen, von Ed. Liesegang. Man weicht $^1/_2$ Lth. Hausenblase in destillirtem Wasser ein, bis sie stark gequollen ist, giesst dann Wasser ab und so viel Alkohol auf, dass die Hausenblase damit bedeckt ist; die Auflösung befördert man durch Wärme. Man löst $^1/_4$ Lth. Mastix in $^3/_4$ Lth. Alkohol auf, giesst beide Lösungen zusammen und giebt $^1/_4$ Loth Gummi-Ammoniak hinzu, vorher zerkleinert. Man schüttelt tüchtig um, und dampft im Wasserbade ab, bis die Dicke eines starken Tischlerleimes erreicht ist. Der nun fertige Kitt wird in eine Flasche gefüllt, in welcher er bald zu einer Gallerte erstarrt, und dann zur Benutzung durch Erwärmen in heissem Wasser oder auf dem Ofen wieder verwendbar wird. Mittels eines Pinsels wird dieser Kitt auf die reinen erwärmten Bruchflächen aufgetragen, diese dicht an einander gedrückt, wo es möglich ist, mit einem Bindfaden zusammengebunden und der Wärme ausgesetzt, bis der Kitt ganz fest ist. Kann man Hitze anwenden, so ist das gekittete Gefäss schon nach 24 Stunden mit einiger Vorsicht zu verwenden. Später werden die Kittstellen ausserordentlich fest. Das Gummi-Ammoniak in Körnern ist das beste; brauchbar ist auch wohl das gelbbraune in Kuchen; das dunkelbraune, sehr klebrige, mit weissen Körnchen gemengt, ist ganz unbrauchbar. (Phot. Archiv. 1872. 80.)

Neue Anwendungen der Infusorienerde. Diese sind folgende: Als Zusatz zu sogen. alkalisirtem Kautschuck; zur Darstellung von Kunststeingegenständen (3—6 Thl. Infusorienerde auf 1 Thl. Kalk). Wahrscheinlich lassen sich aus solcher Masse auch sehr gute Röhren für Gas- und Wasserleitungen herstellen. Ferner ist die Infusorienerde auch sehr geeignet, mit Magnesit einen Magnesia-Cäment zu liefern (Albolith-Cäment). Endlich wird durch Zusammenschmelzen der Infusorienerde mit bors. Kalk und bors. Magnesia eine ausgezeichnete Glasur, beziehungsweise ein sehr harter Steinguss erzeugt. (Polyt J. **204.** 258.)

Darstellung künstlicher Steine. In den Ver. St. hat man sich in den letzten Jahren vielfach mit der Erzeugung künstlicher Steine beschäftigt und es sind seit dem Jahre 1868 über 20 Patente auf neue Darstellungsmethoden ertheilt worden, die zum Theil allerdings von sehr fraglichem Werthe oder offenbar völlig unbrauchbar sind. Die hauptsächlichsten derselben finden sich zusammengestellt in: (D. Ind.-Ztg. 1872. 213.)

Reglement für die Benutzung der Versuchsstation des landwirthschaftl. Vereins f. Rheinpreussen zu Bonn, von Dr. C. Karmrodt. (Schluss).

7. Für den Fall, dass ein Landwirth die Analyse eines oder mehrerer Düngemittel (aus verschiedenen Fabriken und um das Beste zu wählen) vor dem Ankaufe einer grösseren Partie ausgeführt zu haben wünscht, und also obige Bestimmungen keine Anwendung finden können, wird ersucht, dies in seinem Antrage deutlich zu bemerken. Alsdann aber ist es erwünscht, von dem Verkäufer zwei gleich grosse, gut verpackte und versiegelte Proben zu fordern, welche beide der Versuchsstation zu übersenden sind. Die eine derselben bleibt versiegelt 6 Monate aufbewahrt für eine möglicher Weise nöthig werdende Wiederholung.

8. Diese Analysen werden im Allgemeinen nach dem Tarife berechnet, die Kosten aber vorläufig nicht erhoben. Wenn nun der Einsender nach der ausgeführten Analyse seine Wahl getroffen hat, so wird für die Analyse des gekauften Düngemittels ein Honorar nicht berechnet werden; wohl aber werden dann für die Analysen gleichzeitig untersuchter Proben von nicht gekauften Düngemitteln die betr. Kosten wie gewöhnlich erhoben.

9. Kauft ein Vereinsmitglied von einer nicht unter Controle stehenden Firma, so sind alle Analysen mit Zugrundelegung des Tarifes zu bezahlen. Man geniesst ausser der kostenfreien Analyse nicht den bei Weitem höher zu veranschlagenden Vortheil, dass man die Qualität des Düngemittels kennen lernt, und der unter Controle stehende Lieferant eine angemessene Entschädigung an Waare oder Geld zahlt, sobald durch die Analyse eine geringere Qualität des gekauften Düngemittels nachgewiesen wird. Der Ankauf von den unter Controle stehenden Firmen ist den Landwirthen, Gesellschaften und Casinos bestens anzuempfehlen.

10. Es wird ersucht, die Anträge zur Ausführung von Analysen der Düngemittel rechtzeitig zu stellen und nicht damit zu warten, bis der Dünger gebraucht werden soll.

11. Die unter Controle stehenden Firmen haben sich verpflichtet, bei etwa vorkommendem Mindergehalte der garantirten Bestandtheile ihrer Fabrikate oder Waaren Entschädigungen zu leisten, und zwar auf Grund der durch die Versuchsstation ausgeführten Analyse; es werden berechnet für 1 p. c.:

in Wasser leicht lösliche Phosphorsäure	6	Sgr.
in citronensaurem Ammoniak lösliche Phosphorsäure	3	„
unaufgeschlossene Phosphorsäure	$1^1/_2$	„
für Stickstoff in Form von Ammoniak	12	„
für Stickstoff in Form von Salpetersäure	12	„
für Stickstoff in organischer Verbindung z. B. im Knochenmehle	8	„
für Kali in Form von schwefelsaurem Kali	$3^1/_3$	„
für Kali in Form von Chlorkalium	$2^1/_3$	„

(Fünfzehnter Jahresber. der Vers.-Station zu Bonn.)

Das Färben des Zinns, von Ferd. Springmühl. Gefärbtes Zinn kommt im Handel in nicht geringer Menge vor. Auf der polirten glänzenden Fläche des Staniols haben transparente Farben ein ungewöhnliches Feuer und man findet das gewalzte Zinn in verschiedenen Nuancen und meist sehr lebhaft gefärbt in den Händen der Conditoren, Confiturenhändler etc., welche dasselbe zur Umhüllung ihrer Waaren verwenden. Die Erfordernisse eines gut gefärbten Stanniols sind Elasticität des Ueberzuges und Gleichmässigkeit der erzeugten Farbe. Das Färben besteht also stets im Lackiren des Zinns, während von einem wirklichen Färben selbstverständlich nie die Rede ist. Die Operationen, einen guten und haltbaren Ueberzug zu erhalten, sind nicht so leicht wie man glauben sollte, es sind vielmehr dem Nichtfachmanne oft viele Versuche ohne Resultat gesichert. Besonders früher wurde schön gefärbtes Zinn selten gefunden, heute erleichtern die Anilinfarben die Fabrication desselben sehr bedeutend. Aber trotzdem werden noch jetzt die Anilinfarben verhältnissmässig wenig angewandt, obgleich dieselben in allen Fällen die Holzfarben etc. zu ersetzen im Stande sind. Die ersten Versuche des Vf's. gingen darauf hinaus, die gefärbten Harzlösungen (Anilinlacke) zum Färben des Zinns zu benutzen, aber welche Harze auch angewendet wurden, man erhielt kein den Anforderungen entsprechendes Resultat. Einerseits ist der Ueberzug nicht gleichmässig genug, andererseits meist zu spröde, um dem Biegen, Falten des Zinns zu widerstehen. Auf kleinen Flächen lässt sich mit Anilinlack in jeder Farbe ein prächtiger Ueberzug erzielen, der hinlänglich haltbar ist, wenn die Zinnfolie aufgeklebt und nicht zum Verpacken benutzt wird. Die älteste Methode, die jetzt in den meisten Fällen noch angewandt wird, um Zinnfolie zu färben, ist wohl die brauchbarste und mit einigen Modificationen die einfachste, hat jedoch den Nachtheil, dass der Ueberzug durch Wasser gelöst wird. Man benutzt wasserlösliche Substanzen, und zwar in früherer Zeit die Hausenblase, heute wäre die weisse, im Handel vorkommende Gelatine der Hausenblase jedenfalls vorzuziehen. Die Operationen, sei es, dass Hausenblase oder Gelatine angewandt werden, sind gleich und bestehen in Folgendem: Die zu färbende Zinnfolie wird auf einer ebenen Spiegelplatte durch Wasser befestigt, so dass alle Theile derselben eng an dem Glase haften, darauf wird mit einem Steine, Feuersteine oder dergl. sorgfältig geglättet und die gefärbte Gelatinelösung darauf gegossen, die Spiegelplatte nach allen Richtungen schwach geneigt, um eine gleichmässige Vertheilung zu bewirken und ziemlich schnell getrocknet. Die Gelatinelösung wird bereitet, indem

man destillirtes Wasser mit einer nicht zu geringen Menge der wasserklaren Gelatine erhitzt und, den Farbstoff in Wasser gelöst, je nach der zu erzielenden Nuance zusetzt. Früher wurden nur die wässerigen Auszüge der Pflanzen und Thierfarben zu diesem Zwecke benutzt, nicht minder eignen sich jedoch dazu die gesammten wasserlöslichen Anilinfarben, und es wundert den Vf., im Handel keine mit Anilin gefärbte Stanniole gefunden zu haben. Er wandte alle wasserlöslichen Anilinfarben an und erhielt mit Gelatine ganz ausgezeichnete Resultate. Hausenblase giebt dasselbe Resultat. Vf. versuchte nun auch einige im Wasser lösliche Harze, vornehmlich das Gummi arabicum anzuwenden; es stellte sich jedoch heraus, dass sowohl der Preis des fertigen Fabricates mit Gelatine sich billiger stellen musste als mit Gummi, als auch, dass die Güte des ersteren die Haltbarkeit, besonders den Gummiüberzug, übertraf. Brauchbarer erschien die ätherische Schiessbaumwollen-Lösung. Das Collodium giebt einen überaus gleichmässigeren und ziemlich elastischen Ueberzug auch auf dem Stanniol, der jedoch in vielen Fällen nicht sehr fest an demselben haftet, besonders wenn er zu dick ist und alsdann als dünne Haut abgehoben werden kann. Man muss daher auf möglichst verdünntes Collodium sein Augenmerk richten, die Verdünnung jedoch auch andererseits nicht so weit treiben, dass der Ueberzug nicht mehr zusammenhängend erscheint. Die Bereitung des gefärbten Collodiums ist früher ausführlicher angegeben, Man erwärmt das Zinn ein wenig u. übergiesst es mit der farbigen Lösung, lässt an der Luft den Aether verdunsten und man erhält sehr gleichmässig gefärbte Producte. In der Regel haftet das Collodium jedoch trotz der grössten Vorsicht nicht vollkommen und es ist rathsam, zuerst mit ganz dünner Gelatine oder Farblösung zu übergiessen, dann nach dem Trocknen die Collodiumschicht darauf zu bringen und ohne Erwärmen die Lösungsmittel verdampfen zu lassen. Auch mit Gummi kann man grundiren, ohne durch dieses Verfahren besondere Vortheile zu haben. Will man der auf gefärbtem Zinn befestigten Farbe besondere Festigkeit geben, so kann man nachträglich mit farblosen alkoholischen Lacken firnissen, zu welchem Zwecke besonders bei der Anwendung von Collodium sich die photographischen Negativlecke eignen. Das Firnissen ist jedoch für gewöhnlich überflüssig, da es der Farbe etwas von ihrem Feuer und Glanze nimmt. Mehrere andere Versuche, die Vf. zum Färben des Zinns anstellte, gaben gänzlich ungünstige Resultate. (Must.-Ztg. **19.** 149.)

Englische Patente. H. A. Johnson (für P. Smart, Boston, Ver.-St.), *Anstrichfarben.* Handelt von Farbenmischungen, geeignet für Holz, Metall, Gewebe. Die Neuheit besteht im Vermengen der Farbstoffe mit einer Lösung von Kautschuk. — W. R. Lake (für L. F. Robertson, Newyork), *Behandlung von Häuten.* Um Häute, bevor sie gegerbt werden, zu enthaaren, behandelt man sie mit Syrup oder sonst einer zuckerhaltigen Flüssigkeit, und darauf mit einer Aetzalkalilösung. — J. K. Leather, *Bleichkalk.* Bezieht sich auf den Mechanismus der Operation. Das Chlorgas, verdünnt mit atmosphärischer Luft, steigt in Schachten aufwärts; fein vertheilter Kalkstaub fällt in dieselben hinab. — A. Ford, *Behandlung von Pflanzenölen.* Leinsamenöl, oder sonst ein Pflanzenöl wird, anstatt es zu kochen, mit Kupfervitriol behandelt, um es für gewerbliche Zwecke nutzbar zu machen. — A. H. Bateman, *Künstliches Feuermaterial.* Kohlen- und Coaksstaub zusammen cementirt durch Blut, thierisches Eiweis u. etwas Kalk. — C. J. L. Leffler, *Spiegeleisen-Bereitung.* Geschmolzenes Roheisen wird über ein erhitztes Gemenge von Coaks oder Holzkohle u. ein manganhaltiges Eisenerz fliessen gelassen. Statt dieses Erzes kann ein Gemisch von Mangan- und Eisenoxyd verwendet werden. — H. Baldwin, *Verhütung von Kesselsteinbildung.* Die Specification handelt von zwei Flüssigkeiten; die eine dient zur Zerstörung schon gebildeter Kruste, die andere zur Verhütung der Bildung einer solchen. Erstere besteht aus 40 Thln. Ueberchlorsäure, 10 Thln. Stickstoffoxyd, 10 Thln. Oxalsäure, 2 Thln. Caramel. 1 Thl. Palmöl und 38 Thln. destillirten Wassers. Die zweite Flüssigkeit enthält 80 Thle. Wermuthsalz, 10 Thle. Salmiak, 5 Thle. oxals. Ammoniak, 1 Thl. Mandelöl, 1 Thl. Carbolsäure und 50 Thle. destillirtes Wasser. Diese letztere Composition giebt auch eine gute Maschinenschmiere ab. — J. Hargreaves u. T. Robinson, *Fabrication von Chlor.* Schwefligsäuregas oder dampfförmiges Schwefelsäureanhydrid wird in Gemeinschaft mit Sauerstoff über erhitztes Chlornatrium- oder -kalium geleitet; die Halogene geben ihr Chlor ab. — G. White (für C. Beurle u. H. Ujhely), *Kerzenbereitung.* Als Rohmaterial dient das Ozokerit genannte Fossil, entweder für sich oder in Verbindung mit Paraffin, Talg u. s. w. — J. Mactear, *Nebenproducte der Sodafabrication.* Die gelben Mutterlaugen werden mit Kalk versetzt und dann mit schwefliger Säure behandelt. Die so erhaltene Flüssigkeit zersetzt man mit Salzsäure unter Umrühren, sammelt den abgeschiedenen Schwefel und trocknet oder schmilzt ihn nun für weitere Verwendung. — T. Rowan, *Nebenproducte der Sodafabrication.* Die abfliessenden Mutterlaugen werden mit Salzsäure gemischt, der entstehende Schwefelwasserstoff wird in Lösungen von Kupfererzen geleitet, aus den niedergeschlagenen Sulfiden werden die bezüglichen Metalle durch Rösten isolirt. (Ber. Chem. Ges. **5.** 396. 397.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

No. 26. **Chemisches Central-Blatt.** 26. Juni 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist $7^1/_3$ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Mendelejeff, Ueber die *Volumveränderung der Gase* durch Druck. (Ber. Chem. Ges. 5. 332.)

Mendelejeff, *Neue Wasserluftpumpe* von **Jagno** in Moskau. Sie besteht aus einer ⊣-förmigen Glasröhre von 8—10 Millimtr. Durchmesser. In den horizontalen, etwa 2 Zoll langen Schenkel ist luftdicht eine dünnere Glasröhre eingesetzt, welche einerseits mit dem zu evacuirenden Gefässe communicirt, andererseits innerhalb der weiteren Röhre durch ein Bunsen'sches Kautschukventil geschlossen ist, welches sich nach innen öffnet. Das obere Ende der verticalen Glasröhre, etwa $1^1/_2$ Zoll lang, ist etwas schräg abgeschnitten und mittels eines gleich weiten Kautschukschlauches mit der Wasserleitung verbunden; der Schlauch hängt etwas herunter, so dass er die Glasröhre schliesst. Der untere Theil der verticalen Glasröhre, aus welchem das Wasser ausfliesst, ist beliebig lang, etwa $^1/_2$—1 Mtr. Lässt man nun durch die obere Röhre Wasser durchfliessen, während die Seitenröhre mit dem Evacuationsgefässe verbunden ist, so fängt der Kautschukschlauch zu pulsiren an, indem er das obere Ende der Glasröhre abwechselnd schliesst und öffnet. Durch die Pulsation entsteht ein energisches Saugen durch das Bunsen'sche Kautschukventil hindurch, welches ebenfalls rasch periodisch sich öffnet und schliesst. Die Wirkung des Apparates ist eine frappirende; selbst bei geringer Ausfluss- und Abflusshöhe des Wassers (gegen 1 Mtr.) erreicht man eine Evacuation bis auf 700 Millimtr. Er eignet sich daher vortrefflich, wo es unbequem ist, lange Abflussröhren anzubringen, wie bei der Bunsen'schen Pumpe. Das Princip desselben ist offenbar das nämliche, wie das des hydraulischen Widders, wobei der pulsirende Kautschukschlauch die Stelle der Klappen vertritt. (Ber. Chem. Ges. 5. 328.)

3. Anorganische Chemie.

C. Schorlemmer berichtigt mit Bezug auf eine Bemerkung Rammelsberg's die in der deutschen Ausgabe von Roscoe's Lehrbuch (S. 104) für die *Bleikammerkrystalle* gegebene Formel, $S\Theta_2\left\{\begin{matrix}NH\\N\Theta_2\end{matrix}\right.$, welche nichts Anderes als ein Druckfehler ist, indem sie heissen soll: $S\Theta_2\left\{\begin{matrix}\Theta H\\NO_2\end{matrix}\right.$. Diese letztere Formel entspräche aber genau der von Weber ermittelten empirischen $HSN\Theta_5$, welche Rammelsberg verdoppelt hat. Dem Vf. scheint die einfache Formel mehr Wahrscheinlichkeit zu haben; die Bleikammerkrystalle wären danach eine dem ersten Chloride der Schwefelsäure, $S\Theta_2\left\{\begin{matrix}\Theta H\\Cl\end{matrix}\right.$, analog constituirte Verbindung. Hiermit ganz in Uebereinstimmung steht ihr Verhalten zu Wasser; es bilden sich Schwefelsäure und salpetrige Säure, $N\Theta_2H$, welche letztere dann zum Theil weiter zersetzt wird. Was die Verbindung von de la Provostaye anbetrifft, so entspricht dieselbe dem Chloride der Pyro-

schwefelsäure; die erstere ist, wie Weber bemerkt hat, das Anhydrid der Bleikammerkrystalle, gerade wie die letztere das Anhydrid des Schwefelsäure-Monochlorids darstellt:

$$\begin{matrix} SO_2 \\ SO_2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} NO_2 \\ O \\ NO_2 \end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix} SO_2 \\ SO_2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Cl \\ O \\ Cl \end{matrix}\right.$$

(Ber. Chem. Ges. 5. 378.)

Gustavson gewann durch Einwirkung von *Chlorbor auf Schwefelsäureanhydrid* das Chlorür SO_2Cl_2. Chlorsilicium giebt mit Schwefelsäureanhydrid das Chlorür der Pyroschwefelsäure $S_2O_5Cl_2$. (Ber. Chem. 5. 332.)

Muretow, Ueber ein *Lithiumhydrat*, $LiHO + H_2O$, welches durch Verdunsten einer wässrigen Lösung im Vacuum erhalten wurde; dasselbe ist wenig hygroskopisch. (Ber. Chem. Ges. 5. 331.)

Prudhomme hat beobachtet, dass *Kupferoxyd* bei Gegenwart von *Chromoxyd* in Kali löslich ist und dass umgekehrt letzteres Oxyd sich bei Gegenwart von Kupferoxyd in Ammoniak auflöst. (Ber. Chem. Ges. 5. 327.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

Henninger, Ueber die *Condensationsproducte des Amylens*. (Ber. Chem. Ges. 5. 334.)

Tschaikowsky, Ueber ein *neues Hexylen*, nach einem Berichte von **Butlerow**. Von dem Diäthylmethylcarbinol ausgehend, hat T. das Jodür desselben mit alkoholischer Kalilösung behandelt. Das so erhaltene Hexylen besitzt einen starken Geruch und siedet bei 68—72°. Mit HJ verbindet es sich zu dem ursprünglichen Jodür, welches mit Silberoxyd wieder Diäthylmethylcarbinol giebt. Die Dampfdichte dieses Hexylens wurde nach der Methode von Hofmann zu 42,72 gefunden (H = 1). Vf. lässt es unentschieden, welche der beiden Formeln diesem Hexylen zukommen:

$$\left.\begin{matrix} CH_3.CH_2 \\ CH_3.CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\right\}CJ \qquad 1.\ \left.\begin{matrix} CH_3.CH_2 \\ CH_3.CH_2 \end{matrix}\right\}C = CH_2 \qquad 2.\ \left.\begin{matrix} CH_3.CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\right\}C = CH.CH_3$$

Jodür des Diäthylmethylcarbinols. — Hexylene (1. und 2.).

(Ber. Chem. Ges. 5. 330.)

Glinsky, Vorläufige Mittheilung über die Einwirkung *von unterchloriger Säure auf Chlor- und Bromvinyl*, auf das *gechlorte Chlorvinyl* u. das *Chlorhydrin des Aethylenglykols*. (Ber. Chem. Ges. 5. 332.)

Pawlowsky, Ueber *ungesättigte tertiäre Alkohole*. Nach der Methode von Claus wurde *feste Crotonsäure* aus Jodallyl dargestellt. Aus dieser gewann man das Chlorid, indem man das Natriumsalz der Säure mit Phosphoroxychlorid in zugeschmolzener Röhre auf 100° C. während 4 Stunden erhitzte. Durch Destillation wurde alsdann das Chlorür gewonnen als eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, mit einem an Chlorbutyryl erinnernden Geruche. Dieselbe siedet bei 123—128° und wird durch kaltes Wasser wenig, rascher durch heisses zersetzt. Das Chlorür wurde mit Zinkmehl behandelt nach dem Verfahren zur Darstellung tertiärer Alkohole; es findet eine heftige Reaction Statt. Das Product wurde mit Wasser zersetzt und das Destillat mit Pottasche entwässert. Man erhielt so ein dickes Oel, welches bei 110—115° siedete und einen Fruchtgeruch besass, der an den der tertiären Alkohole erinnert. Natrium löste sich in dem Oele unter Wasserstoffentwicklung; Brom verbindet sich sehr energisch und giebt ein schweres, in Wasser unlösliches Oel. Eine Analyse wurde nicht ausgeführt, aber die angeführten Eigenschaften sprechen dafür, dass der erhaltene Körper der ungesättigte tertiäre Alkohol $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\}C.OH$ ist. (Ber. Ch. Ges. 5. 331.)

A. Wurtz, Ein neues *Condensationsproduct des Aldehyds*. Dasselbe gehört einer besonderen Körperclasse an: Es ist zugleich Aldehyd und Alkohol, oder mit anderen Worten, es ist der erste Aldehyd eines Glykols. Ueberlässt man eine Mischung von Aldehyd, Wasser und Salzsäure während 14 Tagen sich selbst, übersättigt dann mit kohlens. Natrium und schüttelt mit Aether, so nimmt letzterer die neue Substanz auf. Dieselbe bildet eine farblose Flüssigkeit, welche im luftverdünnten Raume zwischen 95 und 105° siedet; sie ist so dickflüssig, dass man das Gefäss umkehren kann, ohne dass sie ausfliesst; in der Wärme jedoch wird sie dünnflüssig. Die Analysen führten zu der Formel $C_4H_8O_2 = CH_3—CH(OH)—CH_2—COH$, welche in vollem Einklange mit den Reactionen des Körpers steht. Er ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich und reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines Silberspiegels. Versucht man, denselben bei gewöhnlichem Luftdrucke zu destilliren, so spaltet er sich fast gerade auf in Wasser und Crotonaldehyd, C_4H_6O. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt, liefert er ein Acetat, welches in luftverdünntem Raume zwischen 90 und 95° siedet; demselben scheint die Formel $C_4H_7O_2(C_2H_3O)$ zuzukommen. Nascirender

Wasserstoff verwandelt die Substanz wahrscheinlich in ein Butylglykol, $C_4H_{10}O_2$. (Ber. Chem Ges. **5.** 326.)

Markownikow und **Tupolew**, *Isomere Pyroweinsäure* aus der α-Brombuttersäure. Dieselbe zersetzt sich leicht beim Erhitzen, analog der Isobernsteinsäure, in Buttersäure u. Kohlensäure. Die Vff. beabsichtigen ferner, eine dritte Pyroweinsäure aus der Bromisobuttersäure darzustellen. (Ber. Chem. Ges. **5.** 329.)

A. Steiner, Beitrag zur Geschichte der *Isocyanursäure*. Die Isocyanursäure zerfällt bei der Elektrolyse vollständig in CO_2, CN, H_3N und KNO_3 (bei Anwendung von isocyanurs. Kali). Während des ganzen Versuches entweichen kaum einige C.-C. eines durch Kalilauge unabsorbirbaren indifferenten Gases. Am positiven Pole wird ausser viel CN u. CO_2 noch ein brauner flockiger, in kaltem Wasser schwer löslicher Körper abgeschieden, der durch die Einwirkung des Cyans auf H_3N entsteht. Er löst sich in Kalilauge mit braungelber Farbe, seine wässrige Lösung fluorescirt grünlich, besitzt überhaupt alle Eigenschaften, die Emmerling u. Jacobsen an der Azulminsäure nachgewiesen haben. Wasserstoff im Entstehungszustande zerlegt die Säure in ähnlicher Weise. Es wird schon in der Kälte viel Cyan entwickelt, später entweicht CO_2. Der Rückstand enthält viel Salmiak und wenn die Einwirkung des Wasserstoffes nicht zu lange angedauert hat, scheiden sich harte Krystalle eines Zinnsalzes aus, die der Analyse nach oxals. Zinn sind. Methylamin, das sich aus dem nitrirten Methyl bilden sollte, hat Vf. nicht nachweisen können. Gasförmige, sowie conc. wässerige Salzsäure zerlegt die Säure nach längerem Kochen vollständig zu CO_2, H_3N und Oxalsäure. Conc. wässrige Alkalien bewirken dieselbe Zersetzung wie Salzsäure, doch schwieriger. Kalilauge entwickelt nur nach langem Kochen Ammoniak, in Lösung bleibt kohlens. und oxals. Salz. Oxydirende Substanzen, Bleisuperoxyd, übermangansaures Kali zerlegen die Säure in derselben Weise. In der Isocyanursäure kann, wie v. Liebig und Schischkoff gezeigt, ein Wasserstoffatom durch Metalle ersetzt werden. Die Säure giebt gut krystallisirende Salze, von denen das Zink-, Magnesium-, Kupfer-, Quecksilberoxydul-, Quecksilberoxyd-, Blei-, Mangan- und Eisenoxydsalz untersucht wurden. Schischkoff beschreibt auch einen Aether der Säure, den er darstellt, indem er das mit Weingeist übergossene Kaliumsalz mit Salzsäuregas behandelt. Vf. hat jedoch einen Aether trotz vieler Versuche nicht erhalten können. Die Säure wird ohne einen Aether zu bilden in Freiheit gesetzt und ein Theil derselben erleidet dabei Zersetzung, wie mit wässriger Salzsäure. Ebenso wenig giebt das Silbersalz, mit Jodäthyl behandelt, einen Aether. Vf. hat auch einen Versuch zur Synthese dieser Säure gemacht, indem er KNO_2 auf *Monochloressigäther* einwirken liess, von der Voraussetzung ausgehend, dass die Isocyanursäure ein Amid der Nitroessigsäure sei, wie dies schon S. annahm. Zu dem Ende wurde der Aethyläther der Monochloressigsäure in Alkohol gelöst und mit einem geringen Ueberschusse von trocknem salpetrigs. Kali am Rückflusskühler so lange im Wasserbade digerirt, als noch unzersetzter Aether zu bemerken war. Gleich am Anfange färbt sich die Flüssigkeit gelb, später aber wird ein mässiger Strom eines ungefärbten, schwach riechenden Gases entwickelt, das Stickoxydul zu sein scheint. Nach beendigter Reaction wurde das gebildete KCl abfiltrirt und in der Lösung blieb ein in schönen Blättchen krystallisirendes, in Wasser sehr leicht lösliches Kaliumsalz, das aus warmem Alkohol umkrystallisirt werden konnte, zurück. Die Analyse zeigte, dass das Salz *äthyloxals. Kalium* ist. Die Reaction ging also vermuthlich nach folgender Gleichung vor sich:

$$(C_2H_2ClO)O(C_2H_5) + 2KNO_2 = KCl + H_2O + N_2O + C_2O_4K(C_2H_5).$$

Der Rest der Methylgruppe ist durch die freiwerdende salpetrige Säure zu Carboxyl oxydirt worden. Das äthyloxals. Kali kann bei 135° C. ohne Zersetzung getrocknet werden; es zerlegt sich erst über 140°. Die Lehrbücher geben an, dass das Salz schon unter 100° zersetzt werde. (Ber. Chem. Ges. **5.** 381.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

A. Ladenburg, Zur *Constitution des Benzols*. Im Jahre 1869 hat Vf., von der Gleichwerthigkeit der H-Atome im Benzol ausgehend, gezeigt, dass jedem Kohlenstoffatome in der Benzolgruppe 2 H-Atome entsprechen, durch deren gleichartige Vertretung identische Körper entstehen. Es sind nun neuerdings Thatsachen bekannt geworden, welche nicht nur eine Bestätigung, sondern sogar eine Erweiterung des Satzes erlauben, nämlich die Untersuchungen von Carstanjen über die chinonartigen Abkömmlinge des Thymols (C.-Bl. 1871. 457). Daselbst wird nachgewiesen, dass Oxythymochinon aus Thymochinon und aus Diamidothymol identisch sind, woraus unmittelbar folgt, dass jedem Kohlenstoffatome im Benzol zwei Paare von gleichwerthigen H-Atomen entsprechen. (Dass diese Thatsachen gleichzeitig ein neues Argument für die 1, 4-Stellung der Parareihe liefern, braucht wohl nicht erwähnt zu werden.) Da hiernach ein positiver Beweis geliefert ist für den vom Vf. als zweite Kekulé'sche Benzolhypothese bezeichneten Satz, so kommt er auf das von Kekulé gebrauchte Benzolschema zurück, von dem er damals schon sagte, dass es diesem Satze

nicht genüge. K. gab dies zu, wenn er auch meint, Vf. lege auf die mögliche Verschiedenheit der Derivate 1,2 und 1,6 zu viel Werth. (Ber. Chem. Ges. **2.** 364). Neuerdings versucht K., alle Thatsachen mit seinem Benzolschema in Einklang zu bringen, indem er der Anschauung über die Bindung der Atome eine mechanische Erklärung zu Grunde legt. (Theoretische Betrachtungen und historische Notizen über die Constitution des Benzols; Ann. Chem. Pharm. **162.** 77.) Vf. glaubt, dass bei dieser Hypothese zwei Theile von einander zu unterscheiden sind: 1. die Art der Auffassung der Valenz und 2. die Annahme eines zwischen zwei Lagen schwankenden Gleichgewichtes der Atome im Molekül. Durch die zweite Hypothese wird der Einwand beseitigt, den Vf. gegen die gebräuchliche Benzolformel gemacht hatte. Allein es ist eine wesentlich neue Betrachtungsweise, die K. einführt. K. lässt zwei Formeln für dieselben Verbindungen gelten, freilich nur in einem speciellen Falle, bei dem zwischen beiden Formeln grosse Aehnlichkeit vorhanden ist. Nichtsdestoweniger ist das Princip damit zugestanden, und auch manche andere theoretische Detailfragen, wie z. B. nach der Constitution der Crotonsäure, der Cyanverbindungen etc. finden damit ihre Erledigung. Vf. weiss nicht, ob K. mit solchen Consequenzen einverstanden ist; seiner Ansicht nach lassen sie sich kaum vermeiden. Dann aber gewinnt die Frage nach der Constitution eines Körpers ganz neue Gesichtspunkte: die Ansicht von der Stabilität der gegenseitigen Beziehung der Atome, ein Dogma unserer Anschauung, wird aufgegeben. (Ber. Chem. Ges. **5.** 322.)

Dmochowsky, Ueber *flüssiges Metabromtoluol.* Um dasselbe von dem festen Parabromtoluol vollständig zu trennen, wurde die in der Kälte abgepresste Flüssigkeit wiederholt mit der Chromsäuremischung gekocht, so lange als sich noch Parabrombenzoësäure bildete; es hinterbleibt alsdann eine bedeutende Menge des flüssigen Bromtoluols, das beim Oxydiren keine Säure giebt. Das flüssige Bromtoluol oxydirt sich daher viel schwieriger als das Parabromtoluol, weil sonst bei wiederholter Oxydation letzteres hinterbleiben müsste. Es fällt somit der Grund, der Fittig bewog, das flüssige Bromtoluol zur Reihe der Phtals. zu rechnen, weg. Durch Lösen des reinen Metabromtoluols in rauchender Schwefelsäure erhielt Vf. zwei Sulphosäuren. Das Bariumsalz der einen Säure, $(C_7H_6BrSO_3)_2Ba + 2H_2O$, ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in Blättchen; das andere Salz ist leicht löslich und enthält kein Krystallwasser. Um die Stellung der Sulphogruppe in diesen Säuren zu bestimmen, wurden dieselben mit Natriumamalgam behandelt und die entbromten Säuren mit Aetznatron geschmolzen. Aus beiden Säuren wurde so, wider Erwarten, Salicylsäure erhalten; es findet somit beim Schmelzen mit Kali eine Umsetzung Statt. Beim Schmelzen der beiden Bromsulphosäuren mit Kali wurde aus beiden ebenfalls nur Salicylsäure erhalten. (Ber. Chem. Ges. **5.** 333.)

Adelaide Lukanin, Ueber das *Succinylbenzoin.* Nach Zinin geben die Chlorsäuren der zweibasischen Säuren mit Benzoin ebenfalls Substitutionsproducte; dieser Ansicht ist von Limpricht und Jena (C.-Bl. 1870. 681) widersprochen worden. Die Einwirkung von Chlorsuccinyl auf Benzoin geht schon bei 30° vor sich und ist schon unter 100° vollständig. Die Reactionsgleichung

$$2\,C_{14}H_{12}O_2 + C_4H_4O_2Cl_2 = (C_{14}H_{11}O_2)_2.C_4H_4O_2 + 2\,HCl$$

wurde durch die quantitative Bestimmung der entwickelten Salzsäure constatirt. Das Product wird zuerst mit kaltem Wasser behandelt zur Zersetzung von überschüssigem Chlorsuccinyl, alsdann mit heissem Wasser die gebildete Bernsteinsäure entfernt. Der harzige Rückstand wird in heissem starken Alkohol gelöst; beim Erkalten scheidet sich das Succinylbenzoin in kleinen glänzenden Blättchen aus, die, in Wasser unlöslich, sich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff lösen. Sie schmelzen bei 129°. Durch alkoholische Kalilösung wird das Succinylbenzoin in Benzilsäure und Bernsteinsäure zersetzt. (Ber. Chem. Ges. **5.** 331.

Ira Remsen, Oxydation des *Paratoluolsulphamids* durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Durch diese Reaction entsteht eine Säure, welche die Gruppe SO_2NH_2 noch enthält. Dieser Säure, der Bildungsweise und Analyse nach, kommt die Formel $C_6H_4{}^{SO_2NH_2}_{COOH}$ zu. Sie ist also *Parasulphaminbenzoësäure* und besitzt selbst, sowie auch ihre Derivate, ausgezeichnete Eigenschaften. (Ber. Chem. Ges. **5.** 379.)

Hlasiwetz und **Weselsky,** Ueber die *Jodirungsproducte der isomeren Säuren* $C_7H_6O_3$. Die von den Vff. früher (Ber. Chem. Ges. **2.** 522) beschriebene Methode, den Wasserstoff des Phenols durch Jod zu substituiren, indem man auf eine alkoholische Lösung desselben das Jod bei Gegenwart von Quecksilberoxyd einwirken lässt, haben sie seitdem an einer grösseren Anzahl von Verbindungen versucht und gefunden, dass, wenn sie auch keiner ausgedehnten Anwendung fähig ist, sie doch in einigen Fällen ganz ausgezeichnete Resultate liefert. So hat sie sich ihnen vor Allem bewährt bei den drei Isomeren der Formel $C_7H_6O_3$, der *Oxy-* und *Paraoxybenzoësäure* und der *Salicylsäure.* Dabei zeigte sich aber auch, dass diese drei Säuren in Betreff ihrer Fähigkeit nach dieser Methode allen oder nur einen Theil ihres disponiblen Wasserstoffes durch Jod vertreten zu lassen, sich verschieden

u. sehr charakteristisch verhalten, was offenbar durch die verschiedene Stellung der Wasserstoffatome im Molekül bedingt sein muss. Eine ausführliche Untersuchung dieser jodirten Säuren, ihrer Abkömmlinge und Zersetzungsproducte, die Vff. hiermit ankündigen, verspricht darum einen sehr nützlichen Beitrag zur Theorie dieser Isomerieen zu liefern. (Ber. Chem. Ges. **5**. 380.)

Pirogoff, Ueber die *Nitrirung der α-Toluylsäure*, nach einem Berichte von **Beilstein**. Nach Radziszewski entstehen hierbei Para- und Orthonitrophenylessigs. Aus letzterer wurde dann durch Oxydation eine Nitrobenzoësäure, die bei 127° schmolz, erhalten und die R. für die Orthosäure hielt (C.-Bl. 1871. 301). Vf. hat nun gefunden, dass sich hierbei nicht Ortho-, sondern *Metanitrobenzoësäure* bildet; die α-Toluylsäure verhält sich daher beim Nitriren wie die Zimmtsäure. Die Metanitrobenzoësäure wurde nach dem Verfahren von Beilstein rein dargestellt. Ihr Bariumsalz ist leichter löslich als das der Orthosäure. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wurde aus derselben Anthranilsäure und daraus Salicylsäure erhalten. (Ber. Chem. Ges. **5**. 332.)

Ira Remsen theilt mit, dass mittels der Reaction von V. Meyer die *Parasulphobenzoësäure* in Terephtals. übergeht. Die *Terephtalsäure* ist auf diese Weise in vollständig reinem Zustande erhalten und analysirt worden. (Ber. Chem. Ges. **5**. 379.)

Muretow hat durch Schmelzen von *Bernsteinsäure* mit *Amidobenzoësäure* zwei Säuren erhalten: die *Succinylbenzaminsäure*, $\text{Є}_6\text{H}_4\begin{cases}\text{N}(\text{Є}_4\text{H}_4\text{Θ}_2)\\ \text{ЄΘ}_2\text{H}\end{cases}$, die in Wasser löslich ist und bei 235° schmilzt, und die *Succinyldibenzaminsäure*, $\text{Є}_4\text{H}_4\text{Θ}_2(\text{NH.Є}_7\text{H}_5\text{Θ}_2)_2$, die in Wasser unlöslich ist. Die erstere ist eine Imidsäure und geht, indem sie Wasser fixirt, in Oxysuccinylbenzaminsäure über, $\text{Є}_6\text{H}_4\begin{cases}\text{NH.Є}_4\text{H}_4\text{Θ}_2.\text{ΘH}\\ \text{ЄΘ}_2\text{H}\end{cases}$. Die zweite Säure entsteht ebenfalls beim Schmelzen der ersteren mit Amidobenzoësäure. (Ber. Chem. Ges. **5**. 330.)

Ira Remsen hat einen Versuch anstellen lassen, um einen directen Beweis dafür zu liefern, dass das *Brenzkatechin* in dieselbe Reihe gehört, wie die Isophtalsäure. Phenolmetasulphos. Kalium wurde nämlich mit Phosphorsuperchlorid behandelt, das entstehende Product mit Wasser und Bleihydroxyd erwärmt und die Lösung des Bleisalzes mit Kaliumcarbonat gefällt. Vf. hofft auf diese Weise das Kaliumsalz einer Metachlorbenzolsulphosäure zu erhalten, welches durch Destillation mit Cyankalium und Behandlung mit alkoholischem Kali die entsprechende Dicarbonsäure liefern sollte. Der Versuch hat nur ein negatives Resultat gegeben. Vf. behält sich jedoch eine Wiederholung vor. (Ber. Chem. Ges. **5**. 380.)

G. Vogt und **A. Henninger**, Ueber die *Synthese des Orcins*. Chlortoluol liefert mit Schwefelsäure, wie schon früher mitgetheilt, zwei isomere Sulphosäuren, welche durch Krystallisation ihrer Bariumsalze getrennt wurden. Das wenigst lösliche Salz wurde in das Kaliumsalz verwandelt und dieses mit dem doppelten Gewichte Kalihydrat während einiger Zeit auf 270—300° erhitzt. Die Schmelze enthält *Orcin*, *Kresol* und *Salicylsäure*. Die Identität des synthetischen Orcins mit dem Orcin der Flechten wurde durch die Analyse, die Bestimmung der Krystallform, des Krystallwassers, des Schmelzpunktes, durch die Ueberführung in Orceïn und durch alle Farbenreactionen dargethan. Kresol und Salicylsäure bilden sich in Folge einer secundären Reaction, durch Substitution des Chlors des chlorkresylsulphosauren Kaliums durch Wasserstoff und Einwirkung des schmelzenden Kalihydrates auf das entstandene kresylsulphosaure Kalium. (Ber. Chem. Ges. **5**. 326.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Carl Aeby, Ueber die *Constitution des phosphorsauren Kalkes der Knochen*. (Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **5**. 308.)

G. Daremberg, Untersuchungen über die *Mengenverhältnisse der Producte des Stoffwechsels* in Krankheiten, bei welchen durch Hemmung des Athmungsprocesses der Austausch der Gase in der Lunge verringert ist. Vf. hat den Harn bei gewissen Herzkrankheiten, wo zeitweise Blutstillstand in den Lungen eintritt, analysirt und in 31 Fällen immer eine beträchtliche Zunahme der Harns. und der unvollständigen Verbrennungsproducte, dagegen eine Abnahme des Harnstoffes beobachtet. In einem Falle hat der Kranke in 24 Stunden 8,82 Grm. Harns., dagegen nur 1,47 Grm. Harnstoff ausgeschieden. Aehnliche Erscheinungen wurden von Daremberg in der abnehmenden Periode gewisser acuter Fieberkrankheiten beobachtet. (Ber. Chem. Ges. **5**. 327.)

R. Baur, Ueber *Rosenöl*. Bekanntlich bildet die Gefrierfähigkeit des Rosenöls ein handelsübliches Kriterium, allein insofern mit Unrecht, als nur das Eläopten den spec. Geruch besitzt, dagegen das die Erstarrungsfähigkeit bedingende Stearopten geruchlos ist. Andererseits jedoch hat die Gefriermethode doch wieder deshalb eine Art innerer Berechtigung, als dadurch die die Gefrierfähigkeit herabdrückende Mischung mit Geranium-Oel (vielleicht richtiger *Andropogon* oder *Limon* Gras-Oel) in gewisse Grenzen zurückgewiesen

wird, so lange nämlich das fragliche Oel nicht mit einem anderweitigen Gefriermittel versetzt ist. Ein dem Rosenölcampher sich eng anschliessendes Präparat ist eben trotz vielfacher Nachforschung noch nicht gefunden, und die noch hier und da zu groben Verfälschungen benutzten Verbindungen, wie Wallrath, Paraffin, Stearin etc. lassen sich sehr leicht auffinden. Vf. hat nun gefunden, dass sich das Eläopten des Rosenöles mit Leichtigkeit in Stearopten verwandeln lässt und dass es demnach keine Schwierigkeiten mehr haben wird, Rosenöl gewissermassen aus sich selbst heraus auf höhere Gefriergrade und höheren Handels- nicht aber inneren Werth zu bringen, ohne gerade eine Fälschung zu begehen. Reines Rosenöl wurde in möglichst vollständiger Weise dadurch von allem Stearopten befreit, dass der durch allmälig gesteigerte Kältegrade auskrystallisirte Campher in der Centrifuge vom Eläopten getrennt, darauf das abgeschwungene flüssige Oel abermals und zwar stärker erkältet, wieder centrifugirt etc., wurde, bis sich schliesslich ein Eläopten abgeschieden hatte, welches bei — 15° C. keine Spur von Krystallisation mehr zeigte und in 75 p. c. Alkohol klar löslich war. Nun wurden einige Körner reines Zink mit starkem Alkohol abgewaschen, noch feucht in ein Schälchen gegeben und mit einer schwach sauren Lösung von conc. Salzs. in Alkohol übergossen, und in diese Mischung sodann einige C.-C. stearoptenfreies Oel (so viel sich im Alkohol lösen kann) tropfenweise eingeführt. Hierauf überliess man das Ganze ein paar Tage in der Zimmertemperatur sich selbst. Schon nach kurzer Zeit hatte sich ein dichter, an der Oberfläche erstarrender Schaum entwickelt, welcher abgenommen und die Mischung wieder zur Fortsetzung der Reaction bei Seite gestellt wurde, u. s. f., bis durch Verbrauch aller in der Flüssigkeit befindlichen Salzs. die Einwirkung beendigt und eine genügende Quantität des neuen Productes erhalten schien, um dessen Untersuchung vorzunehmen. Zu dem Zwecke gesammelt, wurde es mit 75 p. c. Alkohol gewaschen, bis das Wasser keine Trübung mehr hervorrief, vorsichtig geschmolzen und über Chlorcalcium getrocknet. Der erhaltene Körper bildete eine dem Rosenöl-Stearopten äusserlich ganz gleiche Masse in Betreff der Krystallisation, Lösungsverhältnisse, Flüssigkeit etc. Zu vollständiger Bestätigung der Identität wurde der Schmelzpunkt bestimmt, welcher bei + 33° lag, d. h. genau bei dem Grade, bei welchem auch das natürliche Rosenöl-Stearopten schmilzt. (Polyt. J. **204.** 253.)

7. Analytische Chemie.

Frl. **C. Gutkowsky**, Verzögerung der *Fällbarkeit des schwefelsauren Baryts* in Gegenwart von Salpetersäure und salpetersauren Ammonium. Vfin. findet, dass eine Vermehrung an Salpetersäure mehr influirt, als die des Ammoniaksalzes. (Ber. Chem. Ges. **5.** 330.)

E. Fleischer, Ueber die Hülfsmittel, welche es ermöglichen, die Wildenstein'sche *Schwefelsäurebestimmungsmethode* sehr allgemein anzuwenden. Vf. giebt genau das Verfahren an, welches man anzuwenden hat, um die Wildenstein'sche Methode nicht nur für Alkalien bei Abwesenheit aller übrigen Basen zu benutzen, sondern auch zur Bestimmung der Schwefelsäure im Bittersalze, Zinkvitriol, Cadmiumvitriol, Nickel-, Kobalt- und Kupfervitriol bei Abwesenheit anderer Basen (ausser den Alkalien) und Phosphors., Oxals., Weins., Citronens., Kiesels., schweflige Säure, Chroms. und der Säuren des Arsens; ferner zur Bestimmung der Schwefels. bei Gegenwart der vorigen Basen, der Thonerde, des Chromoxydes, Eisenoxyduls, Manganoxyduls, der Oxyde des Zinnes, Quecksilbers, Wismuths und Antimons; ferner bei Gegenwart der Säuren des Arsens, Phosphors, der Kiesels., Oxals. und Chroms.; dann zur Bestimmung der Schwefels. in den Schwefelalkalien, schweflig- und unterschwefligs. Salzen, sowie in allen Cyanverbindungen der Alkalien; und endlich zur Bestimmung der Schwefels. bei Gegenwart von Weinstein-, Trauben- oder Citrons. (Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **5.** 312.)

Timiraesef, Neue Methode für *spectralanalytische Untersuchungen*. Sie besteht darin, dass an einem gewöhnlichen Desaga'schen Spektroskope an Stelle des Fernrohres ein Mikroskop angebracht wird, derart, dass der ebene Spiegel desselben das Spectrum reflectirt. An Stelle des Diaphragmas wird unter dem Tischchen des Mikroskopes ein beliebiges Objectiv-System angebracht, welches man leicht so einstellen kann, dass das Spectrumbild mit der Ebene des zu betrachtenden Gegenstandes zusammenfällt. Vor die eine Hälfte der Spalte des Spektroskopes stellt man die zu untersuchende Lösung. Man erblickt alsdann im Mikroskope zwei Spectra, das gewöhnliche und das Absorptionsspectrum, eins über dem anderen, und kann dann leicht die Streifen des letzteren mit den Absorptionsstellen im vollen Spectrum vergleichen, welche der feste Gegenstand auf dem Objectivtischchen hervorbringt. Vf. hat so gefunden, dass das Absorptions-Spectrum der einzelnen festen Chlorophyllkörner vollständig identisch ist mit dem der Lösung. Die Verrückung des Hauptabsorptionsstreifens, welche man früher wahrgenommen hat, als man ganze Pflanzenblätter untersuchte, erklärt sich aus der Uebereinanderlagerung der einzelnen Spectra. (Ber. Chem. Ges. **5.** 328.)

8. Technische Chemie.

Metalloide, Alkalien, Glas.

Burg, *Filtration von Wasser.* (Polyt. J. **204**. 258.)

Herm. Wedding, Der *continuirlich arbeitende Glasofen und Glashafen von* Friedr. Siemens (vgl. Friebling C.-Bl. 1872. 119); mit Abbildung. (Polyt. J. **204**. 190.)

J. W. Cremin hat einen *verbesserten Gasbrenner* construirt, bei dem das Hauptprincip in der Erwärmung des Gases liegt, bevor dasselbe die Brennmündung erreicht und an die Luft tritt. Die Folge davon ist eine Ausdehnung des Gases und eine grössere Leuchtkraft bei einem gegebenen durch den Gasmesser registrirten Quantum. Die Erwärmung geschieht dadurch, dass das Gas zuerst in dem erwärmten Innern eines metallenen Körpers unterhalb des eigentlichen Brenners circulirt. Vergleichende Versuche haben dargethan, dass bei einem Druck von 1 Zoll und einem Gasverbrauch von $3^1/_2$ Cubkfss. per Stunde der gewöhnliche Brenner eine Leuchtkraft von 7 Kerzen, der Creminsche dagegen eine solche von 11,5 Kerzen, mithin der letztere eine über 60 p. c. höhere Leuchtkraft besitzt. (Polyt. J. **204**. 187.)

Metallurgie.

Spencer's *rotirender Puddelofen.* Dieser mechanische Puddelofen, welcher auf den West-Hartlepool Iron Works (England) von Thomas Richardson und Söhne sich im Betriebe befindet und auf der Londoner Generalversammlung des Iron and Steel Institute besprochen wurde, bietet in Bezug auf Feuerung und Fuchs nichts Besonderes, nur der mittlere rotirende Theil des Ofens ist eigenthümlich. Dieser besteht aus einem vierseitigen Prisma und dessen Seitenwände aus hohlen eisernen Kästen, je 12 auf einer Seite, die vorn und hinten an zwei runden Scheiben aus Gusseisen angeschraubt sind, welche sie zusammenhalten. Jede dieser Scheiben ruht auf 4 Frictionswellen und trägt ein Kammrad, in welches ein kleines Getrieberad eingreift und es dreht. Die Längenaxe des Prismas fällt nicht mit der Drehungsachse zusammen, sondern bildet damit einen Winkel, wodurch ein gewisser Drall entsteht und jeder Punkt der inneren Fläche eine Schraubenbewegung macht. — Die einzelnen Kästen, aus denen der Apparat besteht, werden mit geschmolzener Schlacke gefüllt, abgekühlt und dann zusammengesetzt, während man in die Feuerbrücken- und Fuchsöffnung besondere, in Formen gegossene Schlackensteine einsetzt. Das Ganze wird dann durch langsames Rotiren mit geschmolzener Puddelschlacke zusammengekittet. Der rotirende Ofentheil hat den Drall deshalb, damit das geschmolzene Eisen in demselben von der Brücke zum Fuchse und umgekehrt bewegt wird. Die erste Maschine puddelte Chargen von 5 Ctr. geschmolzenen Eisens, die jetzt im Gebrauche stehende erhält einen Satz von 10 Ctr. und wird 5 Minuten langsam gedreht, worauf das Kochen erfolgt, und in 10 Min. beendet ist; das Körnigwerden und Zusammenballen erfordert gleichfalls 10 Minuten, so dass jeder Satz in 25 Minuten fertig ist. Ein Ofen für Chargen von 20 Ctr. ist im Bau. (Polyt. J. **204**. 257.)

G. J. Snelus, Die chemischen Vorgänge beim *Puddeln im Danks'schen rotirenden Ofen.* (Bergg. 1872. Nr. 30 u. 31; Polyt. J. **204**. 216.)

Dormoy's *mechanisches Puddelverfahren.* (Engineer, **1872**. 262; Polyt. Journ. **204**. 287.)

H. Hassart, Fabrication des *Zinkbleches.* (B.- u. Hüttenm.-Z. **31**. 197.)

Forbes, Ueber *Spiegeleisenerzeugung.* (Oesterr. Zeitschr. **20**. 182.)

Zuckerfabrication.

C. Scheibler verwirft die Erklärung Wernekink's (C.-Bl. 1872. 120) über die *Wirkung der Knochenkohle bei der Zuckerfabrication.* Zuvörderst ist diese Hypothese nicht neu, sondern zuletzt im Jahre 1861 durch Anthon aufgefrischt und Vf. selbst hat damals (in der Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerindustrie) darauf aufmerksam gemacht, dass schon Hodek die Richtigkeit derselben früher in Zweifel gezogen habe. Letzterer sagt (1857): „Der im Safte enthaltene Kalk wird nämlich, wie bekannt, vom Spodium als solcher, d. h. als Aetzkalk aufgenommen, und nicht, wie Manche meinen, als kohlens. Kalk, wobei sie sich die Aufnahme auf die Weise erklären, dass das Spodium in seinen Poren Kohlens. aus der atmosphärischen Luft verdichtet enthält, welche sich beim Durchgange des Saftes mit dem Kalke verbindet und diesen als kohlens. Kalk fällt; dabei vergessen sie jedoch, dass beim Ausdämpfen des Filters vor seinem Gebrauche alle verdichteten Gase bis auf die letzten Spuren ausgetrieben werden." Nach Hodek war also diese Hypothese schon vor 15 Jahren eine den Technikern bekannte und geläufige Annahme. — Aber auch die Erfahrungen und Erscheinungen der grossen Praxis, sowie der Laboratorienversuche sprechen gegen diese

Hypothese. Man weiss, dass man durch regelrecht geschiedene Rübensäfte, welche stark alkalisch reagiren und Kalk enthalten, beliebig lange Kohlens. im Ueberschusse hindurchleiten kann, ohne diesen Kalk durch Kochen ausfällen zu können. Weshalb soll nun die in den Poren der Knochenkohle vorhandene Kohlensäure diese Ausfällung bewirken, wenn man die Flächenattraction der Poren nicht als das hierbei maassgebende Moment ansieht? Man weiss ferner, dass eine Auflösung reinsten Kalkhydrates in völlig reiner Zuckerlösung eine Flüssigkeit liefert, der man durch beliebig starkes Hindurchleiten von Kohlens. im Ueberschusse und anhaltendes Kochen nicht allen Kalk entziehen kann. Das Filtrat einer so behandelten Flüssigkeit enthält den Kalk gewiss nur in der Form von kohlens. Kalkerde in Lösung, da organische und andere Säuren nicht vorhanden sind; es setzt diese kohlens. Kalkerde allmälig ab, wenn die Flüssigkeit concentrirt wird. Knochenkohle entkalkt eine solche Lösung sofort, aber wie soll hierbei die Kohlensäureanhäufung in den Poren wirken, da der aufzunehmende Kalk ja ohnehin schon als kohlensaurer vorhanden ist? Es könnte hierbei doch nur ein saurer kohlens. Kalk entstehen, der aber löslich ist Es scheint überhaupt noch sehr des Beweises bedürftig, ob in regelrecht saturirten Zuckersäften der Kalk als Aetzkalk anzunehmen ist und nicht vielmehr als gelöster kohlens. Kalk. Die geschiedenen Rübensäfte enthalten freie Alkalien, welche bei der Saturation in kohlens. übergehen und eine Nichtzersetzung der Kalksalze durch diese ist eigentlich undenkbar; aber der durch Wechselzersetzung entstehende kohlens. Kalk bleibt hierbei in der Zuckerflüssigkeit gelöst. Nach den von Jacobsthal ausgeführten Versuchen (Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerind. 1868. **18.** 663) besitzen 5- und 10 procentige Zuckerlösungen ein höheres Lösungsvermögen für den kohlens. Kalk als das Wasser, oder die concentrirteren Zuckerlösungen. Ebenso verhält sich der oxals. Kalk und daher erklären sich die Niederschläge, welche sich aus den Säften beim Eindampfen abscheiden und auf den Kohlefiltern ablagern. Wollte man annehmen, der Kalk sei als Aetzkalk im Safte gelöst, so könnte sich ein solcher Niederschlag, welcher kohlens. Kalk enthält, nicht bilden, denn in den geschlossenen Verdampfapparaten tritt keine Kohlens. zu dem Safte. Bei den Zuckerflüssigkeiten nun, welche kohlens. Kalk in gelöstem Zustande enthalten, kann die Hypothese Wernekink's nicht in Anwendung kommen, selbst dann nicht, wenn man „mit jedenfalls sehr dichter, wahrscheinlich fester Kohlens. in den Poren des Spodiums zu thun hat." — Nicht glücklicher ist die weitere Hypothese Wernekink's, wornach das Entfärbungsvermögen der Knochenkohle „einfach als ein Bleichprocess zu betrachten ist," bedingt durch den in den Poren der Knochenkohle verdichteten Sauerstoff (auch im festen Zustande?), der die Pflanzenfarbstoffe oxydiren und zerstören soll. Schon die einzige jedem Praktiker geläufige Thatsache, dass die aus Zuckerlösungen von der Kohle absorbirten Farbstoffe (meist Caramelfarbstoffe, welche gewiss zu den leicht oxydirbaren zählen) mit Leichtigkeit der Kohle wieder als gefärbte, also ungebleichte Körper durch Aetznatronlauge entzogen werden können, spricht gegen diese Annahme. Ueberdies hat Vf. auch noch Versuche ausgeführt, um die Unrichtigkeit der Ansichten Wernekink's darzuthun. Diese Versuche sind kurz folgende: Von einer sehr guten, gereinigten, gleichartigen Kohle wurden je 2 gleiche Gewichtsmengen à 25 Grm. abgewogen und die eine Quantität in einem davon erfüllten bedeckten Eisentiegelchen ausgeglüht, erkalten gelassen und an der Luft ausgebreitet. Die andere Menge wurde in einem gläsernen Verbrennungsrohre in einem Strome reinen Wasserstoffgases ausgeglüht und in diesem Gase völlig erkalten gelassen. Je zwei solcher Proben wurden dann parallel: a) in je 100 C.-C. einer Zuckerkalklösung so eingeschüttet, dass die letztere bis dahin sorgfältig in der Wasserstoffatmosphäre verblieb, b) in je 100 C.-C. einer verdünnten Melassenlösung ebenso eingebracht. Die Zuckerkalklösung, bereitet aus reinem Zucker und Marmorätzkalk, enthielt in 100 C.-C. 2,52 Grm. Aetzkalk; 25 C.-C. derselben sättigten nämlich genau 22,5 C.-C. Normalschwefels. Die Melassenlösung war durch Verdünnen von 26 Grm. einer gewöhnlichen Melasse auf 100 C.-C. erhalten. Die Versuchs-Flüssigkeiten waren in Kölbchen einpipettirt, welche nach dem Einschütten der betreffenden Kohlenproben davon nahezu angefüllt waren und dann verstöpselt wurden. Nach öfterem Durchschütteln des Inhaltes dieser Kölbchen während gleicher Zeitdauer (16 Stunden) wurden die Lösungen filtrirt und untersucht. Bei dem Filtriren der Zuckerkalkflüssigkeiten wurde das zuerst durchlaufende Filtrat beseitigt, da Filtrirpapier, wie bekannt, etwas Aetzkalk absorbirt. Es ergab sich bei dem Versuche a), dass die Kohle von den 2,52 Grm. Aetzkalk 0,60—0,66 Grm. Aetzkalk absorbirt hatte, und bei b), dass sowohl das Filtrat von der im Tiegel geglühten als das von der im Wasserstoffstrome geglühten Kohle völlig gleiche Farbe besassen. Verglichen mit der ursprünglichen Melassenlösung war der Grad der Entfärbung ein bedeutender, als Beweis, dass die zu den Versuchen verwendete Kohle von ausgezeichneter Beschaffenheit war. (Polyt. J. **204**. 236.)

C. Krötke, Die Bereitung der *Zuckercouleur (Bierfarbe) aus Kartoffelstärkezucker.* (Polyt. J. **204**. 241.)

C. Krötke, Die Fabrication des *gummifreien Kartoffelstärkezuckers* zur Bereitung der *Spirituosencouleur*. (Polyt. J. **204**. 243.

Faserstoffe.

Bastaërt, *Schwefeln wollener Waaren.* (Reimann's Färberz. 1872. Nr. 15; Polyt. J. **204**. 259.)

Auskochen der Seide. Da die Seide, wenn sie, wie gewöhnlich, in einem Seifenbade in Säcken eingesteckt ausgekocht wird, unter Umständen an Glanz verliert, so wurde das Auskochen längere Zeit in grösseren Färbereien so vorgenommen, dass man die Seide mit einer starken Lösung von Marseiller-Seife imprägnirte und sie dann in einem dazu eingerichteten Kessel dämpfte. Die mit Seife imprägnirte Seide wurde auf einem Gestelle, welches waagrechte Stöcke trug, aufgehängt, und wenn das ganze Gestell behängt war, dieses mit Hülfe von Rädern auf Schienen in den Kessel hineingefahren, der Kessel seitlich verschlossen und nun Dampf zugelassen. Man konnte die Spannung des Dampfes und damit die Temperatur reguliren, und lange Zeit war man mit dieser Art des Auskochens zufrieden. In neuester Zeit hat man auch diese Methode verworfen und ist zu der allereinfachsten Art des Degummirens der Seide zurückgekehrt. Man behandelt die Seide jetzt folgendermassen: Man kocht gar nicht mehr aus, sondern zieht die Seide einfach auf zwei Seifenbädern ab. Man stellt die Seide auf ein kochendes Seifenbad, welches pro Pfund Seide $^1/_4$ Pfd. Seife enthält und setzt sie auf dem Bade auf Stöcken so lange durch, bis der Bast heruntergegangen ist. Man zieht nun um, und bringt diejenige Seide, welche bisher dem Stocke zunächst lag, nach aussen, um auch diese vollkommen abziehen zu lassen. Nun wird die Seide herausgenommen und auf ein frisches Seifenbad gestellt, welches pro Pfund Seide $^1/_5$ Pfund Seife enthält. Man setzt die Seide auf diesem Bade $^1/_4$ Stunde lang durch, zieht um, setzt wieder $^1/_4$ Stunde lang durch, zieht um, und setzt noch einige Male durch. Die Seide ist damit fertig degummirt. Das zweite Seifenbad bleibt für die nächste Operation stehen und wird für diese durch Zusatz von 1 p. c. der zuerst angewendeten Seifenmenge aufgebessert. So einfach dieses Verfahren ist, so hat man doch gefunden, dass die Seide nach demselben glatter wird und nicht völlig ausfällt, wie diess oft durch Auskochen geschieht. Auch ist der Glanz, den die Seide dadurch erhält, ein bedeutend höherer. (Polyt. J. **204**. 259.)

Ueber die Verdaulichkeit der Cellulose beim Schweine,

von

Dr. H. Weiske.

Die Verdaulichkeit der Cellulose, resp. Rohfaser, ist bereits für eine ganze Reihe von Thieren, welche meist in die Classe der Herbivoren gehören, z. B. für Rind, Schaf, Ziege, Pferd, Kaninchen, sowie für den Menschen nachgewiesen worden. Wie sich die Rohfaser im Verdauungsapparate des Schweines verhält, ob dieselbe überhaupt und in welchen Quantitäten sie hier zur Verdauung gelangt, ist, soweit dem Vf. bekannt, noch nicht festgestellt worden.

Zur Beurtheilung obiger Frage wurde daher auf der Versuchsstation Proskau unter Mitwirkung des Assistenten E. Wildt nachstehender Versuch zur Ausführung gebracht.

2 Schweine der dortigen Landrace im Alter von ca. 8 Monaten dienten als Versuchsthiere. Dieselben befanden sich getrennt in den für derartige Zwecke eingerichteten Versuchsställen und erhielten 14 Tage lang (vom 25. Juni bis zum 8. Juli) pro Tag und Stück 15 Pfd. Wicken- und Hafergemenge, welches in beginnender Blüthe stand, im frischen Zustande. Die ersten 8 Tage dienten als Vorversuch, in den letzten 6 Tagen (vom 3. bis 8. Juli) wurden die festen Excremente genau gesammelt, die Trockensubstanz des zugewogenen Grünfutters täglich bestimmt, sowie die von jedem Thiere hinterbliebenen Futterrückstände zurückgewogen. Ausserdem wurden die Versuchsthiere frühmorgens 6 Uhr nüchtern gewogen, wobei sich folgende Gewichte ergaben:

	Schwein I.	Schwein II.
am 3. Juli	56,50 Kilo	55,75 Kilo
am 4. „	57,00 „	54,00 „
am 5. „	55,25 „	52,50 „
am 6. „	56,50 „	55,75 „
am 7. „	56,50 „	55,75 „
am 8. „	56,50 „	55,75 „
am 9. „	57,00 „	56,00 „

Das täglich frühmorgens zwischen 9 und 10 Uhr abgemähte Gemenge wurde behufs Verfütterung und Trockensubstanzbestimmung klein geschnitten, die Gesammtmasse sorgfältig gemischt u. hiervon gleichzeitig ca. 300 Grm. zur Trockensubstanzbestimmung und 2 × 15 Pfd. zum Verfüttern abgewogen. Die erste Portion von diesem Futter erhielten die Thiere Mittags 12 Uhr, die zweite Abends 6 Uhr und die dritte Morgens 6 Uhr vorgelegt.

15 Pfd. des verabreichten Grünfutters enthielten:

am 3. Juli	2,48 Pfd. lufttr. Subst.	=	2,21 Pfd. trockne Subst.
am 4.	„ 2,79 „ „ „	=	2,49 „ „ „
am 5.	„ 2,53 „ „ „	=	2,32 „ „ „
am 6.	„ 2,33 „ „ „	=	2,06 „ „ „
am 7.	„ 3,01 „ „ „	=	2,70 „ „ „
am 8.	„ 2,95 „ „ „	=	2,67 „ „ „
In Summa:	16,09 Pfd. lufttr. Subst.		14,45 Pfd. trockne Subst.
pro Tag:	2,68 „ „ „		2,41 „ „ „

In 100 Thln. des trocknen Futters waren enthalten:

Proteïn	16,56
Fett	4,21
Rohfaser (asche- und N-frei)	28,70
N-frei	40,27
Asche (C- u. CO_2-frei)	10,26
	100,00.

Die während der sechstägigen Versuchszeit täglich zurückgewogene Futtermenge betrug bei

	Schwein I.	Schwein II.
Vom 3. Juli	275,0 Grm. lufttrocken	615,0 Grm. lufttrocken
vom 4. „	390,0 „ „	640,0 „ „
vom 5. „	370,0 „ „	655,0 „ „
vom 6. „	360,0 „ „	475,0 „ „
vom 7. „	380,0 „ „	590,0 „ „
vom 8. „	505,0 „ „	620,0 „ „
In Summa:	2280,0 Grm. lufttrocken	3595,0 Grm. lufttrocken.
pro Tag:	380,0 „ „	599,1 „ „

Alle Futterrückstände der 6 Versuchstage von jedem einzelnen Thiere wurden zusammengemengt und Proben zur Trockensubstanz- und Rohfaserbestimmung* genommen. Der Trockensubstanzgehalt betrug bei Nr. I 87,38 p. c. und bei Nr. II 87,56 p. c. Der Rohfasergehalt betrug bei Nr. I 40,06 p. c. u. bei Nr. II 39,44 p. c. Im Durchschnitte verblieben also bei Nr. I pro Tag 332,04 Grm. trockne Futterrückstände mit 133,02 Grm. Rohfaser u. bei Nr. II 524,57 Grm. trockne Futterrückstände mit 206,89 Grm. Rohfaser.

Die an den 6 Versuchstagen binnen 24 Stunden entleerten Fäces wurden gleichfalls gewogen, sorgfältig gemischt und gleichzeitig Proben zur Trockensubstanz- u. Rohfaserbestimmung genommen. Die von den Versuchsthieren ausgeschiedenen Fäcesmengen waren folgende:

Schwein I.

Monat Juli	frisch	lufttrocken	trocken
Vom 3. früh 6 Uhr bis zum 4. früh 6 Uhr	3122,77 Grm.	381,91 Grm.	331,84 Grm.
vom 4. „ „ „ „ 5. „ „	3063,47 „	268,36 „	233,10 „
vom 5. „ „ „ „ 6. „ „	3391,92 „	327,32 „	285,42 „
vom 6. „ „ „ „ 7. „ „	2912,93 „	312,85 „	272,09 „
vom 7. „ „ „ „ 8. „ „	2790,27 „	382,27 „	335,94 „
vom 8. „ „ „ „ 9. „ „	2207,25 „	481,40 „	418,10 „
In Summa:	17488,61 Grm.	2154,11 Grm.	1876,49 Grm.
pro Tag:	2914,77 „	359,02 „	312,75 „

Schwein II.

Monat Juli	frisch	lufttrocken	trocken
Vom 3. früh 6 Uhr bis zum 4. früh 6 Uhr	2206,58 Grm.	246,70 Grm.	214,93 Grm.
vom 4. „ „ „ „ 5. „ „	1159,69 „	126,64 „	209,48 „
vom 5. „ „ „ „ 6. „ „	1828,33 „	192,71 „	170,30 „
vom 6. „ „ „ „ 7. „ „	1983,48 „	218,38 „	189,25 „
vom 7. „ „ „ „ 8. „ „	1170,96 „	196,96 „	175,26 „
vom 8. „ „ „ „ 9. „ „	1742,78 „	260,20 „	228,30 „
In Summa:	10091,82 Grm.	1241,59 Grm.	1087,52 Grm.
pro Tag:	1681,97 „	206,09 „	181,25 „

In diesen Fäces waren (auf wasserfreie Substanz berechnet) bei Nr. I 40,11 p. c. Rohfaser und bei Nr. II 33,21 p. c. Rohfaser enthalten.

Es hatte demnach Schwein I in den durchschnittlich pro Tag vorgelegten 1205,0 Grm. (2,41 Pfd.) Trockensubstanz = 345,84 Grm. Rohfaser minus 133,02 Grm., welche in den Futterrückständen enthalten waren, also im Ganzen 212,82 Grm. Rohfaser aufgenommen. Dagegen hatte dasselbe Thier durchschnittlich pro Tag 312,75 Grm. trockne Fäces mit 125,44 Grm. Rohfaser ausgeschieden; es waren mithin 87,38 Grm. = 41,06 p. c. Rohfaser zur Verdauung gelangt.

* Die Procentzahlen für Rohfaser sind die Mittel von je 4 Bestimmungen.

Schwein II hatte in den durchschnittlich pro Tag vorgelegten 1205,0 Grm. Trockensubstanz ebenfalls 345,84 Grm. Rohfaser minus 206,89 Grm., welche in den Futterrückständen enthalten waren, also im Ganzen 138,95 Grm. Rohfaser aufgenommen. Dagegen hatte dasselbe Thier durchschnittlich pro Tag 181,25 Grm. trockne Fäces mit 60,19 Grm. Rohfaser ausgeschieden; es waren mithin 78,76 Grm. = 56,68 p. c. Rohfaser zur Verdauung gelangt; also im Mittel von I u. II 48,87 p. c.

Es geht aus diesem Versuche hervor, dass das Schwein ebenso wie die Herbivoren im Stande ist Rohfaser zu verdauen. Die Verdaulichkeit der Rohfaser betrug in diesem Falle ca. 50 p. c., doch steht zu erwarten, dass sich dieselbe je nach Art, Beschaffenheit und Alter des betr. Futters nicht unwesentlich verringern oder vermehren kann. (Landw. Versuchsst. **15**. 90; vom Vf. mitgetheilt.)

Ueber die Zusammensetzung und Menge der dem Acker nach der Ernte verbleibenden Stoppel- und Wurzelrückstände,

von

Dr. H. Weiske.

Nach jeder Ernte hinterbleiben dem Acker bekanntlich eine gewisse Menge Stoppeln und Wurzeln, welche für die Fruchtfolge insofern von Bedeutung sind, als sie dazu beitragen, den Boden an gewissen Pflanzennährstoffen absolut oder relativ reicher zu machen. Während der organische Theil dieser Rückstände den Boden absolut und zwar vor Allem an C und N bereichert, findet durch den anorganischen Theil derselben eine directe Vermehrung nicht Statt, da ja alle die in den Rückständen enthaltenen mineralischen Bestandtheile erst dem Boden entnommen sind; jedoch haben dieselben jedenfalls insofern eine zu beachtende Bedeutung, als sie theilweise aus dem Untergrund stammen und sich besonders nach Zersetzung der Rückstände in einer der Pflanze zugänglicheren Form befinden, also nach Art der Gründüngung wirkend gedacht werden können. Von einzelnen dieser Stoppel- und Wurzelrückstände liegen bereits Analysen vor, doch ist deren Zahl verhältnissmässig noch sehr gering und oft nur der Gehalt an organischer Substanz in Rechnung gezogen.

Um daher eine möglichst vollständige Beurtheilung über die dem Acker nach der Ernte in Form von Stoppel- und Wurzelrückständen verbleibenden Nährstoffe zu gewinnen, wurden im Herbste des Jahres 1869 auf Versuchs-Feldern bei Proskau von Werner und dem Vf. die Stoppeln und Wurzeln der verschiedensten Culturpflanzen gesammelt und unter Mitwirkung der Assistenten E. Schmidt u. E. Wildt sowohl in Bezug auf Quantität als Qualität einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

Zur Gewinnung des erforderlichen Materials wurden auf den betreffenden Feldern nach der Ernte an 2 resp. 4 verschiedenen Stellen genau 4 □' Boden 10" tief, als durchschnittliche Tiefe der Ackerkrume, unter jedesmaliger Anwendung eines für diesen Zweck gefertigten Schemas, ausgegraben, gesammelt und die in jeder dieser Flächen enthaltenen Stoppeln und Wurzeln mittels vorsichtigen Abschlämmens der Erde durch ein feines Sieb und Auslesens der Steine von anhängenden Unreinigkeiten befreit. Nachdem auf diese Weise die gewünschte Reinheit erlangt war, wurden die Stoppeln und Wurzeln jeder einzelnen Pflanzengattung an der Luft getrocknet, zerschnitten, gleichmässig gemengt und die Quantität von je 4 resp. 2 × 4 □' Boden in Leinwandsäckchen gewogen und aufbewahrt. Nach jedesmaligem Wiegen eines Sackes wurde aus demselben sofort eine Probe zur Bestimmung des Gehaltes an wasserfreier Substanz herausgenommen, feiner zerschnitten und im H-Strome bei 100°C. getrocknet.

Die hierbei erzielten Resultate waren folgende:

Name der Pflanzen	Zahl der ausgegrabenen □'	Gewichte der ausgegrabenen Stoppel- und Wurzelrückstände:						
		Sack I.		Sack II.		Mittel von I und II.		pro Morgen Pfd.
		lufttrocken	HO-frei	lufttrocken	HO-frei	lufttrocken	HO-frei	
Luzerne	2×4	409,0 Grm.	358,1 Grm.	542,0 Grm.	497,4 Grm.	475,8 Grm.	427,8 Grm.	5544 Pfd.
Rothklee	2×4	405,3	358,9	498,5	429,7	451,9	394,3	5116
Esparsette	2×4	272,0	230,6	343,5	294,2	307,8	262,4	3401
Roggen	2×8	467,5	429,4	562,5	502,5	510,0	466,0	3019
Wundklee	2×4	281,0	242,2	230,5	200,7	255,8	221,5	2870
Raps	2×4	228,0	192,3	240,0	202,3	234,0	197,3	2557
Hafer	2×8	386,0	331,1	384,0	337,9	385,0	334,5	2167
Lupine	2×8	368,0	311,7	360,0	313,9	364,0	312,8	2027
Weizen	2×8	363,0	316,4	343,5	298,9	353,3	307,7	1994
Erbse	2×8	284,0	244,1	380,0	326,0	332,0	285,1	1848
Serradella	2×4	163,5	137,9	163,0	139,0	163,3	138,5	1795
Buchweizen	2×8	252,5	217,7	199,0	170,6	226,8	194,2	1259
Gerste	2×8	234,5	199,8	179,5	152,9	207,0	176,3	1142

Zur weiteren qualitativen Beurtheilung der gewonnenen Stoppel- und Wurzelrückstände, zunächst zur Feststellung ihres Gehaltes an N und mineralischen Bestandtheilen wurden bei jeder Pflanze Sack I und II vereinigt, eine grössere Probe fein gemahlen und in gut verstöpselten Flaschen zur Analyse aufbewahrt. Zu jeder Aschenbestimmung wurden ca. 30 bis 40 Grm. des obigen Materiales in der Muffel eingeäschert, die in der Asche noch enthaltene Kohle und Kohlensäure bestimmt und in Abzug gebracht. Zur N-Bestimmung wurden von jeder Substanz 2 mal ca. 1 Grm. genau abgewogen und mit Natronkalk verbrannt. Die in den verschiedenen Pflanzen gefundenen Mengen von organischer Substanz, Stickstoff, kohle- und kohlensäurefreier Asche sind in nachstehender Tabelle, auf wasserfreie Substanz berechnet, enthalten:

Name der Pflanzen	Organische Subst.		Stickstoff		Kohle- u. kohlensäurefreie Asche	
	in 100 Theilen Substanz	pro Morgen	in 100 Theilen Substanz	pro Morgen	in 100 Theilen Substanz	pro Morgen
Roggen	68,70	2074 Pfd.	1,25	37,56 Pf.	31,30	945 Pfd.
Gerste	80,92	924	1,15	13,20	19,08	218
Hafer	61,78	1339	0,71	15,36	38,22	828
Weizen	68,68	1369	0,68	13,56	31,32	625
Rothklee	78,48	4015	2,15	110,04	21,52	1101
Luzerne	87,60	4856	1,41	78,24	12,40	688
Esparsette	82,74	2814	2,08	70,80	17,26	587
Wundklee	80,50	2311	2,04	58,68	19,50	559
Serradella	82,54	1482	2,07	37,20	17,46	313
Buchweizen	78,82	992	2,18	27,48	21,18	267
Erbse	79,17	1463	1,76	32,52	20,83	385
Lupine	84,45	1711	1,76	35,76	15,55	316
Raps	86,00	2200	1,37	34,92	14,00	357

Es folgen demnach die verschiedenen Pflanzen in Bezug auf die Menge der in ihren Stoppeln und Wurzeln enthaltenen mineralischen Bestandtheile in nachstehender Ordnung: Rothklee, Roggen, Hafer, Luzerne, Weizen, Esparsette, Wundklee, Erbse, Raps, Lupine, Serradella, Buchweizen, Gerste; hingegen gruppiren sie sich in Betracht ihres N-Gehaltes folgendermaassen: Rothklee, Luzerne, Esparsette, Wundklee, Roggen, Serradella, Lupine, Raps, Erbse, Buchweizen, Hafer, Weizen, Gerste. In beiden Fällen hat also Rothklee den höchsten u. Gerste den niedrigsten Ertrag geliefert. Dass die Stickstoff- und vor Allem die Aschenmenge von Luzerne und Esparsette nicht grösser ist, dürfte seine Erklärung darin finden, dass die Wurzeln immer nur in der Tiefe von 10″ ausgegraben wurden, beide aber gerade zu den tiefwurzelndsten Pflanzen gehören.

Um ferner die für die Pflanzenernährung wichtigeren Aschenbestandtheile der verschiedenen Stoppel- und Wurzelrückstände quantitativ zu bestimmen, wurden von jeder derselben 2mal circa 3 Grm. genau abgewogen, mit kochender Salzsäure, unter Zusatz von Salpetersäure, längere Zeit behandelt und schliesslich zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde hierauf in verdünnter Salzsäure gelöst, Sand und Kieselsäure abfiltrirt, das Filtrat auf 250 C.-C. aufgefüllt und von demselben 150 C.-C. zur Bestimmung der Schwefelsäure, Phosphorsäure und Alkalien, 100 C.-C. zur Bestimmung des Kalkes und der Magnesia verwendet.

Die betreffenden 150 C.-C. wurden zunächst zur Ausfällung der Schwefelsäure mit Chlorbarium versetzt, das Filtrat mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak übersättigt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt, in Salpetersäure gelöst, überschüssige Molybdänflüssigkeit hinzugefügt und schliesslich die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia niedergeschlagen. Das Filtrat vom Ammoniakniederschlag wurde zur Trockne abgedampft, mit Oxalsäure geglüht, um etwa noch vorhandene alkalische Erden als kohlensaure Salze abzuscheiden, und das mit etwas Salzsäure versetste Filtrat zur Bestimmung der Alkalien zur Trockne gedampft und schwach geglüht.

Aus den anderen 100 C.-C. wurde zunächst das Eisen mittels essigsauren Natrons als phosphorsaures Eisenoxyd ausgefällt und im Filtrate auf gewöhnliche Weise der Kalk als oxalsaurer Kalk, die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Das Kalk- und Magnesiasalz wurde schliesslich durch Glühen in kohlens. Kalk und phosphorsaure Magnesia verwandelt und gewogen.

Als Mittel zweier übereinstimmender Analysen sind in 100 Theilen kohle- und kohlensäurefreier Asche der verschiedenen Stoppel- und Wurzelrückstände folgende Quantitäten Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Schwefelsäure und Phosphorsäure enthalten:

	Roggen	Gerste	Hafer	Weizen	Rothklee	Luzerne	Esparsette	Wundklee	Serradella	Buchweizen	Erbse	Lupine	Raps
CaO	4,45	11,14	5,94	7,06	14,55	16,40	11,44	13,97	14,67	17,24	10,73	14,16	19,88
MgO	0,88	1,48	0,85	0,94	2,57	2,03	3,10	1,85	2,48	1,56	1,67	2,23	2,09
KO	1,90	2,59	1,48	1,70	4,26	3,06	4,18	2,66	1,68	1,99	1,70	3,13	7,60
NaO	2,57*	0,94	1,26	1,04	1,04	2,25	1,86	0,60	0,90	0,95	1,06	0,65	3,12
SO_3	0,74	1,50	0,62	0,68	1,35	1,56	2,03	1,39	1,66	1,45	1,44	1,30	5,02
PO_5	1,55	3,15	2,08	1,08	3,91	3,29	2,91	2,47	3,38	2,35	2,24	2,53	5,15
Sand $+SiO_2$	84,47	75,09	82,94	82,76	66,91	62,08	57,81	67,79	66,11	64,28	71,93	63,74	45,44

Berechnet man obige Zahlen auf einen preussischen Morgen, so erhält man folgende Mengen der betreffenden Aschenbestandtheile in Pfunden ausgedrückt:

	Roggen	Gerste	Hafer	Weizen	Rothklee	Luzern	Esparsette	Wundklee	Serradella	Buchweizen	Erbse	Lupine	Raps
CaO	42,1	24,3	49,2	44,1	150,2	112,8	67,2	78,1	45,9	46,0	41,3	46,2	71,0
MgO	8,3	3,2	7,0	5,9	28,3	14,0	18,2	10,3	7,8	4,2	6,4	7,0	7,5
KO	18,0	5,6	14,3	10,6	46,9	21,1	24,5	14,9	5,1	5,3	6,5	9,8	27,1
NaO	24,3	2,0	10,4	6,5	11,5	15,5	8,0	3,4	2,8	2,5	4,1	2,1	12,1
SO_3	7,0	3,2	5,1	4,3	14,9	10,7	11,9	7,8	5,3	3,9	5,5	4,1	17,9
PO_5	14,6	6,9	17,3	6,8	43,0	22,6	17,1	13,9	10,6	6,3	8,6	8,0	18,4

Aus obigen Zahlen ersieht man, dass in der That gewisse Pflanzen, vor Allem die Kleearten, nicht unbedeutende Mengen von Pflanzennährstoffen in ihren Stoppeln und Wurzeln aufgespeichert enthalten und somit für die Fruchtfolge von Bedeutung sein müssen, da sie die Ackerkrume mit leichter assimilirbaren Pflanzennährstoffen versehen und, soweit dieselben aus dem Untergrunde stammen, auch bereichern. (Landw. Versuchsst. 14. 105; vom Vf. mitgetheilt.)

* Der hohe NaO-Gehalt ist auffallend, doch haben zwei Analysen dasselbe Resultat gegeben.

Ueber Restfarben,

von

W. Stein.

Vf. hat in seiner Abhandlung „zur Theorie der Körperfarben" (C.-Bl. 1871. 730) für die Entstehung einer gewissen Art derselben eine Erklärung auf die besondere Mitwirkung von weissem Lichte gegründet, welche sich in folgende allgemeine Sätze zusammenfassen lässt: 1. Alle Farben, welche die zur Bildung von Weiss erforderlichen (leukogenen) Elemente enthalten, erleiden unter dem vorherrschenden Einflusse weisser Lichtschwingungen eine Zersetzung. 2. Diese Zerlegung besteht darin, dass durch die vorherrschende Bewegung des weissen Lichtes die leukogenen Elemente genöthigt werden, in den entsprechenden Verhältnissen zu Weiss zusammenzutreten. So ausgedrückt ist die Erklärung unabhängig von dem, was man als die leukogenen Elemente ansehen will. Vf. hat dafür Roth, Gelb und Blau genommen, nicht um den durch Helmholtz eingeführten Ansichten entgegen zu treten, sondern einestheils, weil sie zur Erklärung der von ihm untersuchten Fälle ausreichten, anderentheils aber, weil sie in der That die denkbar einfachsten Farben, wirkliche Farbenelemente sind. Er weist darauf hin, dass seine Erklärung sich mit jeder Anschauungsweise verträgt, welche zugiebt, dass Weiss aus farbigen Elementen entstehen kann. So wenig dies bestritten wird und bestritten werden kann, so sicher ist es auch, dass die Bildung von Weiss nur bei einem bestimmten Mischungsverhältnisse jener farbigen Elemente stattfindet. Daraus folgt, dass, in mehrtheiligen Farben, welche uns ja nur darum als Farben erscheinen, weil sie die leukogenen Elemente in anderen Mischungsverhältnissen enthalten, der im Ueberschusse vorhandene Theil zum Vorschein kommen muss, nachdem der leukogene Theil in Weiss übergeführt worden ist. Die auf solche Weise zu Stande gekommenen Farben, sie seien einfach oder zweitheilig, kann man *Restfarben* nennen.

Man darf annehmen, dass es viele hierher gehörige Farben giebt, ohne dass wir uns dessen bewusst sind. Denn so scharf unser Gesichtssinn, verglichen mit den übrigen Sinnen, ist, so schwer und meist unmöglich wird es uns, in einer gegebenen Farbe kleine Beimengungen einer zweiten oder dritten zu erkennen. Es steht uns jedoch in dem Weiss ein Mittel zu Gebote, durch welches bei sachgemässer Anwendung eine Analyse solcher Farben möglich werden kann. Dass das Braun zu dieser Kategorie zu rechnen sei, wird wohl nicht beanstandet werden und für das Schwarz, von dem Vf. in seiner Abhandlung über Ultramarin ausgegangen ist, lässt es sich leicht beweisen. Dem, was er schon früher in dieser Beziehung beigebracht hat, fügt er noch Folgendes bei. Wir können an allen zweitheiligen Farben mindestens drei Varianzen unterscheiden, nämlich 1. die neutrale Mischung, in welcher keiner der beiden Bestandtheile sich besonders bemerklich macht, 2. eine Mischung, worin der eine und 3. eine solche, worin der andere Bestandtheil vorherrscht; beispielsweise beim Violet. 1. neutrales, 2. Blauviolet, 3. Rothviolet. Dem entsprechend sind an dreitheiligen Farben mindestens 4 Varianzen möglich und wir unterscheiden in der That an dem Braun, ausser dem neutralen Tone noch Gelbbraun, Rothbraun und Schwarzbraun (eigentlich Blaubraun). Wäre nun für das Schwarz das sogenannte Kohlschwarz der neutrale Zustand, so würden die Varianzen sein: Blauschwarz, Rothschwarz, Gelbschwarz. Die beiden letzteren sind indess nicht sprachgebräuchlich und man wird sogleich einsehen warum. Wenn man z. B. Frankfurter Schwarz mit Chromroth und Weingeist, allgemein wenn man Schwarz mit Roth mischt, so geht es in Braun über. Das Braun ist also eigentlich nur eine Varianz des Schwarzen, d. h. Schwarz mit Roth. Da wir nun wissen, dass man Braun aus Roth, Gelb und Blau herstellen kann, so folgt von selbst, dass Schwarz dieselben Bestandtheile ohne alles, oder mit einem geringeren Antheile von Roth enthalten muss. Das erstere ist gänzlich unwahrscheinlich, da nur Blau und Gelb übrig bleiben würden, die ja eine grüne Mischung bilden. Ist daher nur das Letztere annehmbar, so fragt es sich noch, welcher Bestandtheil im Schwarzen vorherrscht, denn einer oder der andere muss im Vergleiche zur Mischung des Braunen vorherrschen, weil sonst nur wieder Braun zum Vorschein kommen könnte. Die folgenden Versuche werden hierauf Antwort geben: 1. Wenn man gleich grosse Volumina Schweinfurter Grün einerseits und Frankfurter Schwarz andererseits mit je einem halben Volumen Chromroth und Weingeist mischt, so entsteht im ersten Falle Olivengelb, im zweiten Braunroth. Daraus folgt, dass im Schwarz weniger Gelb als im Braun nicht nur, sondern auch als im Grün vorhanden sein muss; dass darin mit anderen Worten das Blau vorherrscht. Denn wenn man dem neutralen Grün Gelb entzieht, so wird es Blaugrün. 2. Mischt man zu Frankfurter Schwarz Zinkgelb mit Weingeist, so entsteht ein

tiefes, dem sogenannten Russischen ähnliches Grün, was gleichfalls das Vorherrschen des Blau im Schwarz bestätigt. Bekanntlich erscheinen uns die tiefsten Töne von Blau, Grün, Violet und Braun als Schwarz und wir erkennen erst die eigentlichen Farben, wenn wir sie im durchgehenden Lichte bei dünner Schicht, im reflectirten Lichte bei schief auffallenden Strahlen betrachten. Dies heisst aber soviel, als wenn wir sie mit weissem Lichte mischen. Die vorangeführten Versuche sprechen dafür, dass diese tiefen und tiefsten Töne in der That Schwarz enthalten, also eigentlich Varianzen des Schwarz darstellen, welches unter den angeführten Umständen der Beobachtung nur zerlegt wird. Die Natur des körperlichen Schwarz hält Vf. hiermit für genügend dargethan, wie auch aus dem zuletzt Angeführten hervorgeht, dass dessen Mischung variiren kann.

Es könnte nun noch gefragt werden, wie es komme, dass, wenn des Vf's. Ansicht von den Restfarben richtig sei, dreitheilige Farben überhaupt bestehen können, mit anderen Worten, warum ihre leukogenen Bestandtheile nicht ohne Weiteres zu Weiss sich ergänzen? Darauf lässt sich per analogiam mit dem Hinweis auf viele chemische Verbindungen antworten, in denen die Elemente zur Bildung verschiedener einfacheren enthalten sind, z. B. von Kohlenoxyd und Wasser in der Ameisens., von Kohlens. und Alkohol im Zucker u. s. w., ohne dass diese dennoch entstehen, wenn die Gleichgewichtslage der Elemente nicht durch irgend welche Einwirkung gestört wird. Doch lassen sich auch zwei directe Antworten geben, von denen in verschiedenen Fällen wahrscheinlich bald die eine bald die andere richtig ist. Entweder nämlich schwingt eine Lichtwelle, die fähig ist, in mehrere andere von verschiedener Länge zerlegt zu werden, als Ganzes und theilt ihre Bewegung direct dem Sehnerven mit, oder es schwingen jene Wellen von verschiedener Länge neben einander, ohne sich zu stören oder zusammenzufliessen, versetzen aber, indem sie auf den Sehnerven treffen, diesen in dieselbe Bewegung, wie die ersten. In einem Falle ist also die Farbenschwingung schon ausserhalb des Auges fertig, im anderen kommt sie erst im Sehnerven zu Stande. In beiden Fällen aber lässt sich voraus sagen, dass eine Aenderung der Erscheinung nur durch eine Abänderung der ursprünglichen Bewegung erfolgen werde. Von anderen Möglichkeiten abgesehen, geschieht dies, wenn weisse Lichtwellen die des betr. farbigen Lichtes vollständig durchdringen und in sich aufnehmen. Es kann aber auch geschehen, wenn an die Stelle des weissen Lichtes ein farbiges tritt, wenn also zwei oder mehrere Wellensysteme von mehrfarbigem Lichte aufeinander treffen und zu einer Welle von mittlerer Länge in einander fliessen. Bei körperlichen Mischungen findet das vollständige Ineinanderfliessen nicht leicht statt, wird jedoch befördert durch Zumischung weisser Körper. So z. B. erhält man durch nasse Mischung von Chromorange mit Manganviolet ohne Weiteres nur Braunroth, welches jedoch durch Beimischung einer angemessenen Menge von kohlens. Magnesia in Rosa übergeht. Lässt man dagegen spectrales Orange uber Violet fallen, so entsteht, wie Helmholtz gezeigt hat, Rosa sofort. Mit Hülfe von Spectralfarben lässt sich demnach Braun, ebenso Schwarz überhaupt, nicht erhalten, weil die verschiedenen Wellensysteme sich sofort in einander auflösen und nur Restfarben übrig bleiben. Wenn nun beim Uebereinanderfallen des gelben und violetten Spectrums Blassrosa erhalten wird, so ist dies ebenso gut, wie im ersten Falle, eine Restfarbe, und ihr Auftreten findet nach des Vf's. Theorie in der Annahme eine Erklärung, dass in den genannten Spectralfarben mehr Roth im Verhältniss zum Gelb und Blau enthalten ist, als zur Bildung von Weiss erfordert wird. Doch überlässt Vf. die Entscheidung den Fachmännern und deutet schliesslich nur noch darauf hin, dass, wie aus dem Vorstehenden sich erkennen lässt, die Restfarbentheorie in ihrem Wesen gar nicht neu, sondern nur eine consequente und erweiterte Anwendung von der Theorie der Complementärfarben ist. (Journ. f. pr. Ch. [N. F.]; vom Vf. mitgetheilt.)

Technische Notizen.

Preisausschreibung für Probir-, Schmelz- und Muffelofen und dazu gehörige Hilfsgeräthschaften. Der n. ö. Gewerbeverein bestimmt die kleine goldene Medaille als Preis für die fabrikmässige Erzeugung von Probir-, Schmelz- und Muffelöfen, sowie von den dazu gehörigen Hilfsgeräthschaften aus feuerfestem Materiale. Der Preisbewerber hat folgende Bedingungen zu erfüllen:

1. Es müssen unter den zur Preisbewerbung eingereichten Artikeln enthalten sein: a. Oefen für Probiren, Emailliren für Destillationen aus Retorten, zum Erhitzen von Röhren, zum Abdampfen von Flüssigkeiten und Rösten von Pulvern; ferner die zur Verbindung der Oefen mit entfernteren Kaminen bestimmten Röhren; b. Muffeln für Emailleure und Probirer; ferner grosse Muffeln für Porcellanmaler; c. Röstscherben und Schalen zum Aussieden; d. Tiegel zum Schmelzen von Edelmetallen, Glasflüssen, Salzen und alkalisch reagirenden Substanzen sammt Deckeln und Untersetzern. — 2. Diese Gegenstände müssen in verschiedenen Dimensionen erzeugt werden, so dass Geschäftsleute je nach der Ausdehnung ihres Betriebes die nöthigen Geräthschaften vorräthig finden können. — 3. Die Oefen müssen, mit den erforderlichen Eisenreifen versehen, von dem Erzeuger in den Handel gesetzt werden. — 4. Alle Materialien, welche zur Fabrication benutzt werden, müssen inländischen Ursprunges sein; die Bezugsquellen sind der Prüfungscommission bekannt zu geben, eventuell der Bezug grösserer Partieen durch die entsprechenden Documente nachzuweisen. — 5. Die Fabrik muss bereits einige Zeit im Betriebe sein und der Absatz sowohl durch Bestellbriefe als auch auf Verlangen der Prüfungscommission durch Vorlage der Bücher nachgewiesen werden. — 6. Ein vollständiges Sortiment aller einzelnen Artikel ist bei der Bewerbung um den Preis vorzulegen, worauf die Prüfungscommission die Fabrik besichtigen, die Waarenvorräthe mit den vorgelegten Mustern vergleichen und jene Stücke auswählen wird, welche den Proben durch ordnungsmässigen Gebrauch unterzogen werden sollen. — 7. Bei mehreren Bewerbern, welche gleich gute Artikel vorlegen, erhält jener den Vorzug, dessen Erzeugnisse billiger sind oder dessen Sortiment, bei gleichen Preisen, an der Waare reichhaltiger ist. — 8. Die Bewerber haben bis zum 10. October 1872 die Muster und alle zur Unterstützung ihrer Bewerbung dienlichen Documente vorzulegen. — 9. Preiszuerkennung erfolgt in der April-General-Versammlung des Jahres 1873. (Oesterr. Ztschr. **20**. 174.)

Preisausschreibung für Metall-Schmelztiegel. Der n. ö. Gewerbeverein schreibt die grosse goldene Medaille als Preis für die Fabrication von Metall-Schmelztiegeln aus feuerfestem Materiale aus und müssen zur Erlangung des Preises folgende Bedingungen erfüllt werden:

1. Alle Materialien, welche zur Fabrication von Tiegeln benutzt werden, müssen inländischen Ursprunges sein und die Bezugsquellen der Prüfungscommission bekannt gegeben, eventuell der Bezug grösserer Partieen durch die entsprechenden Documente nachgewiesen werden. — 2. Die Tiegel können mit oder ohne Zusatz von Graphit erzeugt werden. — 3. Die Fabrik muss bereits durch längere Zeit in Betrieb sein und der Absatz durch Bestellbriefe oder auch auf Verlangen der Prüfungscommission durch Vorlage der Bücher nachgewiesen werden. — 4. Die Tiegel müssen wenigstens die nachfolgende Zahl von Schmelzungen aushalten: a. für Gussstahl bei einer Capacität von 30 bis 60 Zollpfund 3 Schmelzungen; b. für Gusseisen bei einer Capacität von 150 Zollpf. 15 Schmelzungen; c. für Messing bei einer Capacität bis zu 200 Zollpfund 30 Schmelzungen; d. für Neusilber bei einer Capacität bis zu 40 Zollpfund 20 Schmelzungen. — 5. Diese Leistungsfähigkeit muss nachgewiesen werden, sowohl, wenn die Schmelzungen unmittelbar aufeinander folgen, als auch, wenn dieselben in grösseren Zwischenräumen vorgenommen werden. — 6. Es ist ein vollständiges Sortiment der Tiegel bei der Preisbewerbung vorzulegen. Die Prüfungscommission wird hierauf in der Fabrik erheben, ob die vorräthigen Tiegel mit den vorgelegten in den Formen und dem Aussehen nach übereinstimmen, selbst Tiegel auswählen, welche den Proben unterworfen werden sollen, und auch die industriellen Etablissements bestimmen, in welchen die Versuche angestellt werden. — 7. Bei mehreren Bewerbern, welche gleich gute Tiegel vorlegen, wird demjenigen der Preis zuerkannt werden, dessen Erzeugnisse billiger sind. In keinem Fallle dürfen die Tiegel höher zu stehen kommen, als die gleichen gangbaren Fabrikate des Auslandes loco Wien. Die Bewerber um diesen Preis haben bis zum 10. October 1872 die Muster, Preistarife und alle zur Unterstützung ihrer Bewerbung dienlichen Documente vorzulegen. Die Preiszuerkennung erfolgt in der April-General-Versammlung d. Jahres 1873. (Oesterr. Ztschr. **20**. 174.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 27. **Chemisches Central-Blatt.** 3. Juli 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist $7^1/_3$ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

J. G. Galle, Ueber das *Nordlicht* vom 4. Febr. d. J. und über eine Methode zur *Höhenbestimmung der Nordlichtsstrahlen*. (Pogg. Ann. **146**. 133.)

G. Quincke, Optische Experimental-Untersuchungen: Ueber *Beugungsgitter*. (Pogg. Ann. **146**. 1.)

C. Marangoni, Neue Methode, die *Blendungsbilder* im Auge zu entwickeln. (Pogg. Ann. **146**. 115.)

C. Christiansen, *Farbenzerstreuung des Fuchsins*. Die Brechungsverhältnisse einer stark conc. alkoholischen Lösung von Fuchsin sind: Aeusserstes Roth 1,450, Gelb 1,516, Blau 1,338, Violet 1,374. (Pogg. Ann. **146**. 154.)

A. Lebel, Optische Eigenschaften des *Amylaminalauns;* derselbe dreht die Polarisationsebene. (Ber. Chem. Ges. **5**. 391.)

E. Hagenbach, Untersuchungen über *Fluorescenz*. (Pogg. Ann. **146**. 65.)

Alfred M. Mayer, *Akustische Versuche* zum Erweise, dass die Wellenlänge eines sich fortbewegenden schwingenden Körpers verschieden ist von derjenigen, welche derselbe vibrirende Körper ohne Ortsveränderung hervorbringt. (Pogg. Ann. **146**. 110.)

M. Sekulic, *Ultraviolette Strahlen* sind unmittelbar sichtbar. Bei einer Gelegenheit wollte Vf. scharf die Grenze des sichtbaren Theiles des Spectrums auf der H-Seite bestimmen, dabei wandte er ein Spektroskop mit zwei Flintglasprismen, Collimator u. Fernrohr und directes Sonnenlicht an. Bei diesen Versuchen gelang es einmal, die fünf Linien der Gruppe verschwommen wahrzunehmen; ermuthigt durch diesen Zufall wurde der ganze Apparat in dieser Stellung geprüft. Nach längerem Suchen entdeckte man, dass die Sichtbarkeit dieser Linien und des damit verbundenen Sonnenlichtes von den directen Sonnenstrahlen, resp. dem directen Sonnenbilde, abhängig ist. Als nun das Collimatorrohr mit der Linse so gerichtet wurde, dass die Sonne direct im Brennpunkte der Ellipse, somit auf die brechende Fläche des Prismas projicirt wurde, sah Vf. das Licht und die dunklen Linien bis zur N-Gruppe. Die M-Gruppe erschien so deutlich, dass man noch auf die dritte breite Linie den Faden des Fernrohres mit der grössten Sicherheit einstellen konnte. Die N-Gruppe dagegen erschien ziemlich verschwommen, nur der lichte Streifen dieser Gruppe konnte noch wahrgenommen werden. Unter diesen Umständen konnte Vf. auch natürlich die Farbe des Lichtes genau beobachten. Dieselbe ist, wie schon gesagt wurde, lichtblau, beinahe silbergrau, ohne Spur von einer Röthe. Um sich besser überzeugen zu können, ob rothe Farbe darin sei, wandte Vf. blaue und violette Gläser an, in der Meinung, dass diese Gläser irgend welche Wirkung in der Farbe hervorbringen würden, und um daraus auf das Roth des Violetten schliessen zu dürfen. Bei Anwendung des blauen Glases erfüllte sich das Fernrohr so zu sagen mit einem lichtblauen Dunste, ähnlich dem Fluorescenzlichte des Chinins; dieser lichtblaue Nebel ist auch ohne Glas sichtbar, aber nicht so intensiv wie mit dem Glase. Im Hintergrunde liegen die dunklen Linien wie auf einem silbernen Bande gezogen. Bei Anwendung des violetten Glases verschwindet dieses neblichte Licht ganz und

man sieht ungleich besser das silbergraue Band mit allen Linien auf vollkommen dunklem Felde des Fernrohres. Als Vf. die Linien mit der Müller'schen Photographie (MÜLLER, Lehrbuch der Physik) verglich, so zeigte sich eine vollkommene Identität aller Linien, so dass man nur die Genauigkeit bewundern muss, mit welcher MÜLLER diesen Theil des Spectrums aus mehreren Photographien zusammengestellt hat. Vf. befasst sich jetzt damit, die Brechungsexponenten für einzelne Linien zu bestimmen und wird den Gegenstand weiter verfolgen. (Pogg. Ann. **146**. 157.)

C. Christiansen, Eine neue *Wasserluftpumpe*. Man schiebt ein Stück dickwandiges Kautschukrohr über die Ausflussöffnung des Wasserrohres, bohrt ersteres etwas unterhalb letzterer seitlich mit einer glühenden Stricknadel durch und schiebt ein enges, kurz rechtwinkelig umgebogenes offenes Glasrohr so hinein, dass die kurze Umbiegung ganz innerhalb des Kautschukrohres sich befindet und mit der Oeffnung nach unten gerichtet ist. Die äussere Oeffnung des Glasrohres verbindet man mit dem zu evacuirenden Raume. Lässt man Wasser einfliessen, so bemerkt man nur geringes Saugen, verengert man aber durch Zusammendrücken das Kautschukrohr in einer gewissen Entfernung unterhalb der Oeffnung des inneren Glasrohres, so tritt kräftiges Saugen ein. Es kommt aber sehr viel darauf an, dass man das Rohr am rechten Orte zusammenklemmt, die Wirkung zeigt sich nur an einer einzelnen Stelle. Der kleinste Werth des Druckes in dem mit dem Glasrohre verbundenen Raume ist gleich der Spannkraft des Wasserdampfes bei der kleinsten im Raume stattfindenden Temperatur; in einem Falle, wo die Temperatur des Wassers 5° C. betrug, fand Vf. im luftverdünnten Raume einen Druck von 7 Mmtr., also genau die Spannkraft des Wasserdampfes bei 5°. Es folgt von selbst, ist aber sehr interessant zu beobachten, dass mit steigender Verdünnung der Luft die Ausströmungsgeschwindigkeit des Wassers abnimmt; man braucht nur die Mündung des Glasrohres abwechselnd zu schliessen und zu öffnen, um dies zu bemerken. Mit einem von Glas angefertigten Apparate, in welchem Falle man aber sehr viele Versuche machen muss, um die beste Form des Rohres zu finden, kann man die Vorgänge bei der Oeffnung der inneren Glasröhre besser studiren und es giebt somit eine klare Einsicht in die Wirkungsweise dieses Apparates. Das ganze Phänomen ist natürlich dadurch hervorgebracht, dass sich unterhalb der inneren Glasrohröffnung ein kegelförmiger Hohlraum bildet, dessen Wand von fliessendem Wasser gebildet ist, das durch seine lebendige Kraft dem Luftdrucke Gleichgewicht hält und dadurch ermöglicht, dass ein luftleerer Raum bei der Oeffnung der inneren Glasröhre existiren kann. (Pogg. Ann. **146**. 155.)

3. Anorganische Chemie.

Prinvault hat durch Einwirkung von *Brom auf Dreifach-Chlorphosphor* die Verbindungen PCl_3Br_8, PCl_3Br_7 und PCl_3Br_4 dargestellt. (C. r. **74**. 868.)

A. Michaelis, Ueber einige moleculare Verbindungen des *Phosphorbromchlorids mit Brom*. Ausser der schon früher beschriebenen Verbindung PCl_3Br_2 (C.-Bl. 1872. 145) hat Vf. noch folgende dargestellt: PCl_3Br_4, schöne grosse Krystalle von dunkelrother Farbe, welche einen blauen Reflex besitzen, in der Wärme zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen, die sich allmälig in zwei Schichten theilt; beim Erkalten entstehen wieder die ursprünglichen Krystalle; mit viel Wasser zersetzen sich diese in Phosphorsäure, Salzs., Bromwasserstoff und freies Brom, mit wenig Wasser in Phosphoroxychlorid, Phosphoroxybromid, Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff und freies Brom. Gegen trockne schweflige Säure zeigt der Chlorbromphosphor, PCl_3Br_4, ein ähnliches Verhalten wie ein Gemenge von PCl_5 und Br im Verhältnisse von je 1 Mol., von welchem Vf. früher gezeigt hat, dass es sich mit schwefliger Säure in PCl_3O und SBr_4 (resp. SBr u. Br_3) umsetzt. Die Verbindung PCl_3Br_4 giebt dem entsprechend PCl_3O, SBr_4 und freies Brom. $2PCl_3Br_2.Br_2 + SO_2 = 2PCl_3O + SBr_4 + 2Br_2$. — Ausserdem wurde noch die von PRINVAULT (s. vorherg. Mittheil.) erhaltene Verbindung PCl_3Br_8 gewonnen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 411.)

Herm. Hager, *Bereitung reiner Salzsäure*. Nach A. BOLLENDORF soll man, um die rohe Salzsäure von Arsen zu befreien und zur Verarbeitung zu reiner Säure geschickt zu machen, die rohe Säure mit Zinnchlorür versetzen und nach mehreren Stunden die Säure von dem metallisch ausgeschiedenen Arsen durch Filtration durch Asbest befreien. Diese Methode versuchte Vf. für den Nachweis des Arsens in verschiedenen Arzneikörpern nutzbar zu machen, versuchte sie aber jetzt erst gemäss ihres ursprünglichen Zweckes, um sie in ihrem Leistungswerthe kennen zu lernen. Die ausgeführten Versuche haben aber in keiner Weise ein günstiges Resultat ergeben. Das Arsen wird allerdings total gefällt, und wenn durch eine exacte Filtration das Arsen von der Säure getrennt wurde, so ist das Destillat aus letzterer auch frei von Arsen. Kommt dagegen nur eine Spur des Arsenniederschlages mit der Säure in die Retorte, so ist auch das Destillat arsenhaltig, selbst wenn in der rohen Säure ein Ueberschuss Zinnchlorür vorgesehen war. Ist die Absonderung des Arsens eine vollständige, so enthält die rohe Säure dagegen Zinnchlorid (denn 3SnCl und 3HCl u. AsO_3 geben As und 3HO und $3SnCl_2$), welches leicht mit der Salzsäure überdestillirt. Das Destillat enthält nun nicht mehr Arsen, aber Zinnchlorid. Die Darstellung einer

reinen Säure aus der rohen lässt sich, wie auch Duflos empfiehlt, auf dem kürzesten Wege in der Art ausführen, dass man sie zuerst auf ein spec. Gew. von 1,13 verdünnt, und wenn sie etwas Schwefligsäure enthält, mit einer entsprechend kleinen Menge gepulverten Manganhyperoxydes versetzt. Verbleibt daraus ein kleiner Chlorüberschuss, so ist das gleichgültig. Hierauf stellt man in die Säure breite blanke Kupferstreifen und digerirt an einem Orte oder im Sandbade bei ca. 30°. Nach einem Tage nimmt man die Kupferstreifen heraus, scheuert sie mit grobem Sande ab und stellt sie nochmals $^1/_2$—1 Tag in die Säure. Nach dieser Zeit ist alles Arsen auf das Kupfer niedergeschlagen, Chlor beseitigt u. Eisenchlorid in Chlorür verwandelt. Da zuweilen Thallium eine hässliche Verunreinigung der rohen Salzsäure bildet und auch dieses bei Gegenwart von Arsenigsäure durch das Kupfer gleichzeitig entfernt zu werden scheint, so hält Vf. die Entfernung des Arsens durch Kupfer besonders der Empfehlung werth. Um während der Destillation das Eisenchlorür von der Chloridbildung zurückzuhalten, ist es gut, einige kleine Schnitzel von reinem Kupferbleche der Säure in die Retorte zuzugeben. (Pharm. Centralh. **13.** 52.)

Th. Diez bemerkt über denselben Gegenstand, dass es noch einfacher und zweckdienlicher sei, die Salzs. mit Schwefelwasserstoff zu behandeln, wodurch nebst Arsen auch Chlor oder an dessen Stelle etwa vorhandene schweflige Säure beseitigt, überdies das nie beim starken Kochen der Säure mit überdestillirende Eisenchlorid in nicht flüchtiges Eisenchlorür umgewandelt wird. Zu dem Ende verdünnt man die rohe Säure zum spec. Gew. von 1,14 bis 1,13, bei welcher Stärke sie auch zum Kochen erhitzt kein Gas mehr entbindet, und leitet nun Schwefelwasserstoffgas ein, so dass dessen Geruch auch nach wiederholtem Umschütteln sich nicht mehr verliert, filtrirt Tags darauf durch ein doppeltes Filtrum aus gutem Papiere vom Niederschlage ab, bringt das Filtrat sofort in einer Tubulatretorte zum Kochen und wechselt die gut anliegende, jedoch nicht angekittete Vorlage, sobald die übergehende Säure durch den Geruch und Quecksilbersublimatlösung Schwefelwasserstoff nicht mehr erkennen lässt. Regulirt man das Feuer sorgfältig, so kann man den Retorteninhalt bis auf wenige Unzen abdestilliren, ohne eine Verunreinigung durch Eisen befürchten zu müssen. Immerhin aber ist es räthlich, gegen Ende der Operation den Kolben nochmals zu wechseln und von Zeit zu Zeit einige Tropfen der übergehenden Säure in Rhodankaliumlösung fallen zu lassen. Färbt sich dieselbe, so bewahrt man die letzten Antheile des Destillates besonders auf zur Bereitung von Eisenchlorür oder Eisenchlorid. (N. Jahrb. Pharm. **37.** 203.)

O. Maschke, Studien über *amorphe Kieselsäure* und deren Abscheidung aus wässrigen Lösungen. (Pogg. Ann. **146.** 90.)

Falières, Darstellung von *reinem Bromkalium.* Die Entfernung des Jods aus dem Bromkalium und überhaupt einem Bromür lässt sich am besten durch Kochen mit überschüssigem Bromwasser bewerkstelligen, wobei das Brom das Jod ersetzt und letzteres verflüchtigt wird, während das überschüssige Brom beim Eindampfen zur Trockne fortgeht. Zur sonstigen Reinigung des Broms giebt Vf. an, das Brom des Handels mit Bromkalium im schwachen Ueberschusse zu behandeln, wodurch das Brom von dem in ihm enthaltenen Chlor völlig befreit wird; dasselbe sinkt zu Boden und die überstehende Flüssigkeit enthält auch die übrigen, im käuflichen Bromkalium gefundenen Salze. Statt der stets unreinen Kalilauge schlägt Vf. vor, gereinigtes zweifach kohlens. Kali bei Bereitung von Bromkalium zu benutzen. (Bull. de l'Acad. de Méd. **36**; N. Jahrb. Pharm. **37.** 211.)

Schützenberger und **Fontaine**, Ueber die *Phosphorplatinverbindungen.* Die Verbindung $P(\Theta_2H_5\Theta)_3PtCl_2$ (C.-Bl. 1870. 456) schmilzt bei niedriger Temperatur; bei 180° fängt sie an sich zu zersetzen unter Entwicklung von Salzsäure, Aethylen, gechlortem Aethylen und Sumpfgas. Der Rückstand besteht aus Phosphorsäure und einem schwarzen Körper von metallischem Aussehen, der Phosphor, Platin und Kohlenstoff enthält. Behandelt man den Körper $P(\Theta_2H_5\Theta)_3PtCl_2$ mit Ammoniak, so wird er flüssig und löst sich nach und nach auf. Die Lösung hinterlässt beim Abdampfen sehr zerfliessliche Krystalle des Chlorhydrates einer Basis: $PN(\Theta_2H_5\Theta)_3H_3Pt.N_2H_4,2HCl$. Der Körper $P(\Theta_2H_5\Theta)_3PtCl_2$ hat daher zuerst direct die Elemente des Ammoniaks fixirt, ebenso wie er sich direct mit Dreifach-Chlorphosphor verbindet. Die Verbindung $P_2(\Theta_2H_5\Theta)_6PtCl_2$ löst sich sogleich in Ammoniak und verwandelt sich in das Chlorhydrat: $P_2(\Theta_2H_5\Theta)_6Pt.N_2H_4,2HCl$. Das erste Chlorhydrat entwickelt bei 110° Ammoniak und Chlormethyl und liefert eine neue Basis, deren Chloroplatinat in Wasser wenig löslich ist. Die Methylverbindungen $P(\Theta H_3\Theta)_3PtCl_2$ u. $P_2(\Theta H_3\Theta)_6PtCl_2$ liefern ähnliche Basen. — Sch. hat versucht, das Radical $P(\Theta_2H_5\Theta)_3Pt$ zu isoliren, indem er das Chlorid bei Gegenwart von Alkohol bei 50° mit Zink behandelte. Die Flüssigkeit bräunt sich und Wasser fällt aus derselben eine braune humusartige Substanz, deren Zusammensetzung obiger Formel zu entsprechen scheint, die jedoch noch eine gewisse Menge Zink enthält. (Ber. Chem. Ges. **5.** 390.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

C. Wurster hat die Einwirkung von *Jodäthyl auf salpeters. Silber* studirt und gefunden, dass dabei gewöhnlicher *Salpetersäureäther* entsteht, welcher bei 83—86° siedet. (Ber. Chem. Ges. 5. 406.)

V. Meyer und **O. Stueber**, Ueber das *Nitroäthan.* Jodäthyl auf trocknes salpetrigs. Silber gegossen, geräth sogleich in lebhaftes Kochen. Das Product lässt sich durch fractionirte Destillation leicht reinigen und hat die Zusammensetzung $C_2H_5NO_2$, ist also isomer mit dem salpetrigs. Aethyl, von welchem es sich indess durch einen um 96° C. höher gelegenen Siedepunkt unterscheidet. Das Nitroäthan bildet eine vollkommen farblose, wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehm ätherartigem eigenthümlichem Geruche. Mit Wasser ist es nicht mischbar und sinkt in demselben langsam unter. Sein sp. Gew. beträgt 1,0582 bei 13° C. (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur). Es siedet vollkommen unzersetzt, wie erwähnt, bei 111—113° C. (uncorr.). In einem Apparate, bei welchem sich der Quecksilberfaden des Thermometers ganz im Siedegefässe befand, wurde der Siedepunkt bei 737,1 Mmtr. Barometerstand zu 113—114° C. beobachtet. Der Dampf des Nitroäthans, selbst weit über den Siedepunkt erhitzt, detonirt nicht. Er ist entzündlich und verbrennt mit fahler Flamme. Die Formel $C_2H_5NO_2$ und die Molekulargrösse wurden durch die Bestimmung der Dampfdichte controlirt, welche im Hofmann'schen Apparate im Wasserstoffstrome 36,9 (auf H = 1) bezogen) ergab, während sich nach der Formel 37,5 berechnet. (Bei der Reaction bildeten sich zugleich Salpetrigsäureäther und eine krystallisirte Verbindung, welche vielleicht durch Vereinigung des letzteren mit Silbernitrat entsteht.) Das Nitroäthan liefert bei der Reduction Amidoäthan (Aethylamin). Diese Reaction beweist, dass das Nitroäthan in seiner Constitution den aromatischen Nitroverbindungen entspricht und seine Isomerie mit dem Salpetrigäther muss demnach durch die Formeln ausgedrückt werden:

$C_2H_5—O—NO$	$O_2N—C_2H_5$
Salpetrigs. Aethyl	Nitroäthan
Siedep. 16°.	Sdpk. 111—113°

In Kalilauge löst sich das Nitroäthan unter freiwilliger Erwärmung auf. Uebersättigt man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so wird es unverändert wieder abgeschieden. Dies Verhalten zeigt, dass das Nitroäthan schwach saure Eigenschaften besitzt und macht es wahrscheinlich, dass ein Theil des Wasserstoffes in demselben durch Metalle substituirbar ist. (Ber. Chem. Ges. 5. 399.)

C. Friedel und **R. de Silva**, Einwirkung von *Kali auf gechlortes Methylchloracetol*, $CH_3—CCl_2—CH_2Cl$. Durch Zersetzen dieses Körpers mit Wasser haben sie früher zwei isomere Chloride, $C_3H_4Cl_2$, erhalten, von welchen das bei 75° siedende sich nur in geringer Menge bildet. Bei Anwendung von trocknem oder alkoholischem Kali erhält man im Gegentheile kleine Mengen des bei 93° siedenden Chlorides, während das bei 75° siedende vorherrscht. Das Dibromid des letzteren siedet bei ungefähr 190°. Neben diesen beiden Körpern bildet sich ein dritter in geringer Menge, der bei 40—45° siedet und C_3H_3Cl zu sein scheint. Zur Vergleichung haben die Vff. das Studium der Reaction des Kalis (sowohl festen als alkoholischen) auf *Trichlorhydrin* von Neuem aufgenommen, haben jedoch bis jetzt, trotz vielfacher Abänderung der Versuche, das Dichlorglycid von Reboul nicht darstellen können. Das Hauptproduct der Reaction ist das bei 93° siedende Chlorid $C_3H_4Cl_2$, während das bei 101° siedende Dichlorglycid, wenn es sich überhaupt bildet, jedenfalls nur in sehr geringer Menge entsteht. Henry hat vor Kurzem (C.-Bl. 1872. 261) bei der Bereitung des Dibromglycids eine ähnliche Beobachtung gemacht; das erhaltene Product siedete ebenfalls ungefähr 10° niedriger als der Körper von Reboul. Nichtsdestoweniger glauben die Vff., dass das Dichlorglycid wirklich bei 101° siedet und sind damit beschäftigt, die Bedingungen aufzusuchen, unter welchen sich dasselbe bildet. Das bei 93° siedende Chlorid verbindet sich bei 120° mit Salzsäure und regenerirt gechlortes Methylchloracetol. (Ber. Chem. Ges. 5. 390.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

V. v. Richter, Untersuchungen über die *Constitution der Benzolderivate.* Forts. zu C.-Bl. 1871. 421. (Ber. Chem. Ges. 5. 422.)

Louguinine und **Guareschi**, Versuche zur Ueberführung von *Cymol* durch Wasserstoffaddition in ein *Tereben.* Es diente hierzu Cymol, welches Schiff aus Cuminöl dargestellt hatte und es wurden nach mehrmaliger Fractionirung nur die zwischen 175—180° siedenden Antheile benutzt. Das Cymol wurde in etwa 6 Vol. wässrigen Weingeistes unter Zusatz von Aether gelöst und mehrere Wochen der Einwirkung von öfters erneuertem Natriumamalgam ausgesetzt, wobei zeitweise kleine Mengen Salzs. zugefügt wurden. Bei nachheriger Fractionirung ging in der That ein nicht unbedeutender Antheil unterhalb 170°

über und durch öftere Fractionirung konnte ein constant zwischen 159 und 161° siedender Theil abgesondert werden. Derselbe lieferte mit Alkohol und Salpeters. Terpin, mit Salzs. ein flüssiges Chlorhydrat, welches erst nach längerer Zeit Krystalle absetzte und hatte auch Geruch und Geschmack des Terpentinöles. Diese Resultate waren bereits Anfangs April 1871 erhalten worden, Schiff aber hatte von der Veröffentlichung abgerathen, jetzt erfolgt dieselbe, nachdem von zwei verschiedenen Seiten Terpentinöl in Cymol umgewandelt wurde. (Ber. Chem. Ges. **5**. 439.)

A. Popoff und **Th. Zincke**, Bestimmung der *Constitution von Alkoholradicalen* durch Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe. Die Vff. unterwarfen *Amylbenzol* der Oxydation. Dasselbe war aus Brombenzol und Amylbromid (aus Gährungsalkohol) durch Einwirkung von Natrium dargestellt worden. Es siedete nach wiederholtem Fractioniren bei 193—197°. Die Oxydation wurde in der Weise ausgeführt, dass 6 Grm. Amylbenzol mit 30 Grm. Kaliumdichromat, 10 Grm. Schwefels. und 60 Grm. Wasser 4 Stunden am umgekehrten Kühler gekocht wurden. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit hatten sich Krystalle abgeschieden, welche sich durch Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften als Benzoësäure zu erkennen gaben. Die von den Krystallen befreite Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen; der mit überdestillirte Kohlenwasserstoff wurde abgehoben und für sich rectificirt. Sein Gewicht betrug 4 Grm.; er destillirte vollständig zwischen 192—197°, enthielt also kein Keton beigemengt, dessen Bildung bei der Oxydation nicht unmöglich war. Das wässrige, sauer reagirende Destillat wurde mit Calciumcarbonat gesättigt und zur Krystallisation verdampft. Die erste Krystallisation erwies sich als benzoësaurer Kalk; die zweite Krystallisation enthielt neben benzoës. Kalk ein anderes Kalksalz; beim Uebersättigen mit Salzsäure trat ein deutlicher Fettgeruch hervor, der von Isobuttersäure oder von dieser und Essigsäure herrühren konnte; mit Alkohol und Schwefelsäure behandelt, liess sich jedoch kein Geruch nach Essigäther wahrnehmen. Die letzte Krystallisation endlich war frei von Benzoës.; sie bildete lange, sehr leicht verwitternde Nadeln, die mit verdünnter Salzsäure den Geruch von Isobuttersäure entwickelten. Das daraus dargestellte Silbersalz gab bei der Analyse 55,84 p. c. Ag, während sich für isobuttersaures Silber 55,39 p. c. Ag berechnen. Essigsäure, deren Auffindung unter den Oxydationsproducten von Wichtigkeit gewesen wäre, haben die Vff. nicht entdecken können; auch die letzte Mutterlauge erwies sich frei davon. Das Amylbenzol hat sich also zu Benzoësäure und *Isobuttersäure* oxydirt; letztere Säure kann aber nur dann entstehen, wenn das Amyl die Isopropylgruppe $CH<^{CH_3}_{CH_3}$ enthält und führen somit die angegebenen Versuche für den Amylalkohol zu der Formel: $CH_2(OH—CH_2—CH<^{CH_3}_{CH_3}$. (Ber. Chem. Ges. **5**. 384.)

Cannizzaro und **Koerner**, *Anisalkohol* und *Methylsaligenin*. Beide Körper wurden zur Vergleichung dargestellt und gereinigt. Methylsaligenin ist bei mittlerer Temperatur eine ölige Flüssigkeit, welche in einem Gemische von Aether u. Kohlensäure nur schwierig glasig erstarrt. Anisalkohol ist krystallinisch und schmilzt bei 25°. Ferner wurde festgestellt: Anisalkohol, Siedep. 258,8° bei 760 Mmtr., spec. Gew. 1,1093 bei 26° und 1,0507 bei 100°; Methylsaligenin, Siedep. 247,5° bei 76,5 Mmtr., spec. Gew. 1,1200 bei 23° u. 1,0532 bei 100°. (Ber Chem. Ges. **5**. 436.)

Julius Post u. **H. Hübner**, Abspaltung von *Blausäure aus Nitro-, Dinitro-Benzol* u. ähnlichen Verbindungen. Nach einer von Wöhler 1828 gemachten Beobachtung giebt die Pikrinsäure beim Behandeln mit Barytwasser Blausäure. Die Vff. fanden, dass sogar Dinitrobenzol beim Kochen mit Kali- oder Natronlauge rasch unter Abspaltung von Blausäure Zersetzung erleidet. Weitere Versuche in dieser Richtung haben bis jetzt gezeigt, dass selbst ganz verdünnte Lauge bei längerem Kochen mit Dinitrobenzol eine erhebliche Menge von Blausäure aus dem Mol. der Benzolverbindung abscheidet. Auch Mononitrobenzol liefert, mit schmelzendem Kali kurze Zeit in Berührung gebracht, Blausäure. Ob diese Zersetzung auch beim Behandeln mit verdünnter Kalilauge gelingt, ist noch nicht entschieden. (Ber. Chem. Ges. **5**. 408.)

E. Grimaux, Ueber die Derivate des *Tetrachlornaphtalins*, $C_{10}H_8Cl_4$. Durch Einwirkung von Wasser auf diesen Körper bei 200—210° entsteht eine in heissem Wasser lösliche Substanz, die beim Erkalten in kleinen Krystallen anschiesst und bei 142° schmilzt. Dieselbe enthält $C_{10}H_8Cl_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$, und es scheint demnach, dass 2 Atome Chlor im Tetrachlornaphtalin fester gebunden sind als die beiden anderen. Mit Salzsäure oder Bromwasserstoff der Destillation unterworfen, verwandelt sich dieser Körper in eine bei 109° schmelzende, aus heissem Wasser in langen Nadeln krystallisirende Verbindung. (Ber. Chem. Ges. **5**. 391.)

H. Schiff hat im Anschlusse an seine Versuche über Einwirkung von *Phosphoroxychlorür auf Salicylsäure* dasselbe auf die *Sulphophenylsäure* (Para- und Meta-) einwirken lassen u. dabei ein Anhydrid derselben erhalten. Nach Beendigung der Salzsäureentwicklung und nach dem Abdestilliren des $POCl_3$ bleibt eine in Wasser leicht lösliche Masse. Dieselbe

wird durch Zusatz von etwa $^1/_{10}$ conc. Salzs. fast vollkommen gefällt. Nach mehreren Fällungen erhält man ein weisses stärkemehlartiges Pulver von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}S_2O_7$. Ein genaueres Studium der Sättigungscapacität, der chemischen Reactionen und der Einwirkung des Acetanhydrids führt zur Formel:

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}OH\\SO_2\end{array}\right.\Big\rangle \qquad C_6H_3\left\{\begin{array}{l}O-\\SO_2OH\end{array}\right.$$

Es kann ein Acetyl in die Säure eingeführt werden. Es ist dies das erste Beispiel eines Anhydrids einer Sulphosäure. Merkwürdig ist, dass diese Verbindung fast alle Reactionen der Gerbsäure zeigt, mit Ausnahme der Eisenreaction, welche hell violetroth ist. Fällung der Eiweisskörper, der Alkaloide, gallertartige Fällung der Metallsalze, Ausscheidung aus der wässrigen Lösung durch Säuren und Salze, Entfärbung der Jodtinctur etc. Ausser der Gerbsäure und diesem Anhydrid kennt Vf. keine Verbindung von ähnlichem Verhalten. Vf. ist damit beschäftigt, eine Sulphopyrogallussäure darzustellen, welche durch $POCl_3$ in die wirkliche Sulphogerbsäure übergeführt werden müsste. (Ber. Chem. Ges. **5**. 437.)

E. Paterno, Ueber die *Benzylderivate des Phenols und Anisols*. Das durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Benzylanisol erhaltene Benzylphenol ist mit dem direct dargestellten identisch. (Ber. Chem. **5**. 435.)

H. Schiff hat aus natürlichem Tannin *zuckerfreie Digallussäure* in namhafter Menge dargestellt und zwar durch Umwandlung in Acetylderivate und Trennung der löslichen Zuckerderivate von der schwer löslichen Acetylgerbsäure. Diese Acetylgerbsäure, sowie diejenige aus mit Arsens. umgewandelter Gallussäure enthalten indess 5 Acetyle, während Vf. früher in die mit $POCl_3$ dargestellte Digallussäure nur 4 Acetyle einführen konnte. Er dachte zunächst an eine Isomerie:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} C_6H_2\left\{\begin{array}{l}CO.OH\\OH\\OH\end{array}\right.\\ \quad\ \ O\\ C_6H_2\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\CO.OH\end{array}\right.\end{array} \qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} C_6H_2\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\OH\\CO\end{array}\right.\\ \quad\ \ O-\\ C_6H_2\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\CO.OH\end{array}\right.\end{array}$$

Vf. hat darauf hin die Umwandlung mittels $POCl_3$ nochmals in allen ihren Phasen untersucht und es gelang ihm, die Widersprüche in befriedigender Weise zu lösen. Das gelbe Product der Einwirkung von überschüssigem $POCl_3$ auf Gallussäure ist eine Verbindung eigenthümlicher Art, nämlich Digalluss., $C_{14}H_{10}O_9$ mit $POCl$ (Residuum von $POCl_3$) an der Stelle von H_2. Die Verbindung $C_{14}H_8O_9POCl$ wurde nahezu rein erhalten und analysirt. Mit Acetanhydrid behandelt, liefert sie ein Triacetylderivat eines Anhydrids der Digallussäure; aber nach vorheriger Behandlung mit wenig Wasser ein Gemenge dieses Triacetylderivates mit dem Pentacetylderivate der Digallussäure. Ein solches Mischproduct giebt in der That keine Eisenreaction, wie Vf. dies früher angab und enthält 32—37 p. c. Acetyl, welche Zahlen ihn früher zur Annahme einer Tetracetylgerbs. und für die Gerbs. zur Formel I des alkoholischen Anhydrids der Galluss. führten. Nach den jetzt vorliegenden neueren Resultaten ist aber die Gerbs. nach Formel II als ätherisches Anhydrid zu betrachten, und dem entsprechend ist auch für die Ellagsäure ätherische Bindung anzunehmen. Für die Rufigallussäure hält Vf. an seiner früheren Formel fest. Die Verbindung $C_{14}H_8O_9.POCl$, welche den Schlüssel zur Lösung der Widersprüche abgab, wurde auch direct aus Digallussäure und $POCl_3$ bereitet und zeigte gegen Acetanhydrid genau dasselbe Verhalten. Vielleicht bringt ätherische Anhydridbildung auch bei anderen Phenolsäuren die für Gerbs. u. für Sulphophenylanhydrid charakteristischen Eigenschaften hervor. Es existirt eine Verbindung, welche als alkoholisches Sulphophenylanhydrid aufgefasst werden kann, nämlich das Disulphoderivat des Phenyläthers:

$$C_6H_4\{SO_2OH \qquad C_6H_4\left\{\begin{array}{l}O\\SO_2OH\end{array}\right.$$

Es wäre den verschiedenen Forschern, welche diese Verbindung in Händen hatten, gewiss aufgefallen, wenn sie die merkwürdigen Eigenschaften des ätherischen Anhydrides besässe. (Ber. Chem. Ges. **5**. 437.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

A. Grimaldi, Zersetzung von in Wasser *gelöster Kieselsäure* durch grüne Pflanzentheile im Sonnenlichte unter Sauerstoffentwicklung. (Ber. Chem. Ges. **5**. 437.)

De Luca, Ueber den *Fäulnissprocess von Pflanzentheilen* unter Wasser. (Ber. Chem. Ges. **5**. 436.)

T. A. Hartsen, *Purpurophyll*, ein neues (?) Derivat des Chlorophylls. Bekanntlich hat Frémy das Chlorophyll mit Alkalien behandelt und dabei zwei Farbstoffe, die er *Phyllocyanin* und *Phylloxanthin* getauft, erhalten. Das Verfahren, welches ihn zu diesem Resultate geführt, hat Frémy beschrieben, wie folgt: „Durch Behandlung mit Alkalien gelb

gemachtes Chlorophyll wird durch Salzs. zur grünen Farbe zurückgeführt. Schüttelt man nun die Salzs., in welcher dieser gelbe Stoff gelöst ist, mit Schwefeläther, so erhält man zwei Schichten, deren obere, ätherische, schön gelb, die untere, wässrige, dagegen schön blau ist." Vf. hat FRÉMY's Versuche wiederholt und beschreibt sein Verfahren in folgender Weise: Chlorophyll * wurde mit ein wenig starker Kalilauge etwa 1/4 Stunde gekocht. Das Gemenge wurde nicht gelb, sondern behielt die grüne Farbe. Jetzt wurde es filtrirt. Das Filtrat hatte dieselbe Farbe, wie eine starke alkalische Lösung von Chlorophyll. Auch zeigte es, ebenso wie diese, stark auffallende Fluorescenz. Zu dieser Lösung wurde Salzs. zugesetzt. Sobald das Kali neutralisirt war, entstand etwas Präcipitat. Wurde nun weiter Salzs. zugefügt, so änderte sich die Farbe in ein lebhaftes Grasgrün, während die Fluorescenz verschwunden war. Von Gelb wurde noch nichts gespürt. Wird nun die saure, grasgrüne Flüssigkeit mit kohlens. Kalk neutralisirt, so fällt ein graues Präcipitat nieder. Man wäscht es mit Wasser und giesst nachher Alkohol darauf. Letzterer färbt sich mit dem schönsten Purpur, welcher mit Grün und Carminroth aufs Prächtigste fluorescirt. Der Körper, welcher diesen auffallenden Erscheinungen zu Grunde liegt, scheint noch nicht beschrieben zu sein. Vf. schlägt daher vor, ihn *Purpurophyll* zu nennen, bis zur Zeit, wo ein passender Name gefunden sein wird. Die Natur dieses Körpers hat nicht näher untersucht werden können. Vielleicht ist er mit den Farbstoffen einiger Blumen (Veilchen u. s. w.) identisch. Durch Ammoniak wird er grün gefärbt. — Diese Versuche haben also nicht zu dem Resultate geführt, welches FRÉMY erhalten zu haben angiebt. Derselbe will durch Schütteln von Aether mit der sauren Lösung, von der oben die Rede war, eine gelbe und eine blaue Schicht erhalten haben. Was diese blaue Schicht anlangt, so hat Vf. vergeblich versucht, dieselbe zu erzielen. Wenn man mit Aether schüttelt, so färbt sich dieser allerdings gelb, die untere Schicht jedoch wird niemals blau, sondern höchstens bläulich-grün. Hat FR. wirklich blau gesehen, oder hat er es nur zu sehen gemeint? Hat vielleicht die aprioristische Ueberzeugung, ein grüner Stoff wie Chlorophyll müsse sich in Blau und Gelb zersetzen lassen, Sinnestäuschung bewirkt? Oder hat vielleicht Vf. selbst nicht das richtige Verfahren angewendet? Wie dem auch sei, genaue Angaben von FR. wären erwünscht. (Pogg. Ann. **146.** 158.)

Cooke giebt an, dass in der *Curcumawurzel* neben dem als Curcumin bezeichneten Farbstoffe noch ein Alkaloid enthalten sei, welches aus seiner Lösung in Schwefels. oder Salpeters. durch Ammoniak als halbkörniger und fein krystallinischer Niederschlag gefällt werden soll. Dasselbe geht mit Salzs., Schwefelsäure und Salpetersäure Verbindungen ein. Daneben soll sich noch ein zweiter Körper, welcher dem in der Colombowurzel vorhandenen (Berberin ?) ähnlich sein soll, vorfinden. (Pharm. Journ. and Transact. [3.] **1.** 415.)

Thomson, Gerinnung des *Caffeins* in reichlicher Menge. Um dieses theure Arzneimittel leicht in reichlicher Menge beim Rösten des Kaffees zu erhalten, schlägt Vf. vor, anstatt einer festen Achse im Brenner an dem einen Ende desselben eine etwa 3 Fuss lange Röhre anzubringen, in welcher sich die Caffeindämpfe condensiren. 1 Pfd. Kaffee giebt durchschnittlich 75 Gran Caffein. Das Caffein ist in einer concentrirten Lösung von kohlensauren Kali völlig unlöslich; man kann es dadurch aus einer Flüssigkeit, die noch andere Körper (Zucker, Gummi oder Extractivstoff) enthält, vollständig ausfällen. Wenn man aus einem Infusum durch Bleiessig das Tannin, die Apfels. u. s. w. entfernt und es dann concentrirt hat, so bekommt man durch kohlens. Kali das Caffein als Niederschlag, welchen man durch Auflösen in Weingeist und Verdunsten oder Abdestilliren in reinen Krystallen erhält. Wenn man eine wässrige Lösung von Caffein im Wasserbade eintrocknet, dazu ein Paar Tropfen Chlorwasser setzt und von Neuem vorsichtig abdampft, so bekommt man einen blutrothen Rückstand. Es lassen sich auf diese Weise noch 2/1000 Caffein nachweisen. (Polyt. Notizbl. **27.** 156.)

Laurent, Darstellung von *Hyoscyamin*. Bilsensamen werden zerstossen und in einem Erschöpfungsapparate mit dem gleichen Gewichte rectificirten Schwefelkohlenstoffes behandelt, wodurch ihnen das Fett entzogen wird, welches die Pupille nicht erweitert. Der trockne Rückstand wird in einem Verdrängungsapparate mit Wasser, welches mit dem zehnten Theile Essigs. versetzt ist, behandelt, bis die Flüssigkeit farblos übergeht, und letztere zur Extractconsistenz eingedampft. Zur Entfernung eines Theiles der Erdsalze wird das Extract mit dem 6fachen Gewichte 90° Alkohols behandelt und nach Filtration die alkoholische Lösung auf 1/3 im Marienbade eingedampft. Der Rückstand wird mit 2—3 Grm.

---

* Unter „Chlorophyll" versteht Vf., mit allen Schriftstellern über diesen Gegenstand, die grüne Masse, welche man erhält, wenn man grüne Blätter mit Alkohol oder Aether auszieht und den Auszug danach verdampfen lässt. Etymologisch jedoch ist diese Terminologie nicht angemessen. *Chlorophyll* meint ja „den grünen Farbstoff" der Blätter. Dasjenige dagegen, was man jetzt Chlorophyll zu nennen pflegt, enthält ausserdem gelbe Farbstoffe u. s. w.

Kali causticum und 30 Grm. Chloroform pr. Kilogrm. Samen versetzt, geschüttelt, dann stehen gelassen, worauf sich in der unteren Schicht des Gefässes eine Lösung von Hyoscyamin in Chloroform absetzt. Nach Decantation wird das Chloroform verjagt, das Alkaloid wieder in Alkohol aufgenommen und schliesslich eine viscöse, schwärzliche, narkotisch riechende Masse, welche einzelne Krystallstückchen enthält, gewonnen. Das Verfahren ist im Wesentlichen dem von Ludwig und Kemper angegebenen gleich, scheint aber zu keiner besonderen Reinheit des Präparates zu führen. (De l'hyoscyamine et de la daturine. Paris, A. Delahaye. 1870; N. Jahrb. Pharm. **37.** 214.)

A. Sobrero, Wasser- und Aschengehalt verschiedener Sorten piemontesischer *Maulbeerblätter*. (Ber. Chem. Gesch. **5.** 437.)

E. Bechi hat *gesunde und kranke Kartoffeln*, sowie die Erde, auf welcher sie gewachsen waren, untersucht und gefunden, dass erstere bedeutend mehr von Kalisalzen enthalten als letztere. (Ber. Chem. Ges. **5.** 437.)

Raab, Ueber den *Stärkemehlgehalt verschiedener Kartoffelsorten*. Vf. hat eine Reihe von Untersuchungen der verschiedensten Kartoffelsorten rücksichtlich ihres Gehaltes an Stärkemehl und Trockensubstanz ausgeführt und ist zu folgenden Resultaten gelangt:

Nr.	Namen der Sorten	Procentgeh. an Stärke	Procentgeh. an Trockensubstanz	Nr.	Namen der Sorten	Procentgeh. an Stärke	Procentgeh. an Trockensubstanz
1.	St. Jean au Segonzac	25,75	33,65	32.	Peachblow	14,04	21,60
2.	Erfurter, röthlich fein	26	34	33.	Carmoisinrothe Sartlet	14,50	22,07
3.	Engl. frühe Dulmahog	25,85	33,74	34.	Quarantaine de Halle	11,77	19,26
4.	Early Goodrich, amerik.	26,09	34,25	35.	Schwere Riesen	10,87	18,33
5.	Engl. Britisch-Queen	26	34	36.	Königs-Nieren	9,54	16,96
6.	Ueberfluss	26	34	37.	Rothe Nudel	9,54	16,96
7.	Rothe Fisch	26	34	38.	Lerchmeier	9,54	16,96
8.	Röthliche Nieren	26	34	39.	Rothe Tannenzapfen	9,54	16,96
9.	Prolific (Bresees)	25,96	34,03	40.	Engl, Souvereigne	9,54	16,96
10.	August-Nieren	25,95	33,99	41.	Späte grosse hellrothe	9,54	16,96
11.	Prince of Wales	25,95	33,99	42.	Early Cottage	9,76	17,18
12.	Weisse Speck-Kartoffel	25,84	33,82	43.	Königin d. Kart.	9,54	16,96
13.	Frühe Rosenkart. amerik.	25,80	33,66	44.	Jakson's White	9,54	16,96
14.	Climax, amerik.	25,78	33,75	45.	Lange weisse 6 Wochen	9,50	16,90
15.	Harrison's, amerik.	25,77	33,70	46.	Erfurter, frühe, runde	9,19	16,79
16.	Engl. Flourball	25,74	33,64	47.	White spront	9,19	16,78
17.	Algier	25,74	33,64	48.	Mühlhäuser, rund, weiss	9,30	16,70
18.	Bestfrühe 6 Wochen	25,74	33,64	49.	Rothe Mäuschen	9,19	16,78
19.	Dykemann	25,74	33,64	50.	Röthliche Zwiebel	9	16
20.	Farinosa	25,26	34,00	51.	Späte weisse Nieren	9	16
21.	Early Callao, amerik.	25,74	33,64	52.	Gleason late	9	16
22.	The Queens Potatoe	25,27	31,10	53.	Blaue mittelfrühe Nieren	8,79	15,64
23.	Röthliche Pfirsiche	22,05	29,85	54.	Blaue Mandel, kleinste	9,41	16,82
24.	Marmorirte, weissfleischige	21,81	29,60	55.	Weisse Mandel, selten, sehr klein, 1 St. 0,7 Grm. schwer	25,80	33,71
25.	Blauschalige Hummelshainer	21,33	29,10	56.	Marjolin, Nieren, gelblichw.	14,04	21,60
26.	Preis von Holland	21,33	29,10	57.	Reine Blanche	22,30	30,10
27.	The Ashtop Fluk	20,13	27,86	58.	Engl. Carly Empsror	9,46	16,88
28.	Riesen von Marmont	19,89	27,62	59.	Mohawk, engl.	15,42	23,02
29.	Bisquit, sehr frühe	18,70	26,70	60.	Blauschalige Hummelshainer	22,30	30,10
30.	Early Calico	17,05	24,70				
31.	Engl. Handsworth	14,27	21,83	61.	Erfurter, frühe, runde	9,53	16,94

Die Sorte 60 ist dieselbe wie Nr. 25; ebenso Nr. 61 die nämliche wie 46. Der Unterschied besteht darin, dass erstere aus selbstgezogenen Knollen, die letzteren aber aus Knollen von Erfurt stammen. Der Boden, auf welchem der Anbau erfolgte, war schwerer Lehmboden mit nicht ausgelaugter Holzasche gedüngt; ehedem war das Stück Land 6 Jahre hindurch eine Baumschule, die jedoch nur schlecht gepflegt worden war. (N. Jahrb. Pharm. **37.** **204.**)

G. Vulpius. Chemisches über *Condurango.* (N. Jahrb. Pharm. **37.** 193.)

K. M. Kurtz theilt mit, dass im Orient zum *Färben der Haare* vielfach ein wässriges Extract des grünen Epicarpiums der Nüsse von *Juglans regia* (Wallnussschalen) benutzt wird. Die abgepresste Brühe wird mit etwas Alaun versetzt. (Gew.-Bl. aus Württemberg 1872. 164.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

F. Pisani hebt hervor, dass er schon vor Rammelsberg (C.-Bl. 1872. 266) auf die Identität des von Moissenet analysirten *Montebrasits* mit dem *Amblygonit* hingewiesen habe. (C.-Bl. 1872. 73.) (Ber. Chem. Ges. **5**. 392.)

Thiercelin, Ueber den *Borocalcit von Peru*. Derselbe enthält als Verunreinigungen wechselnde Mengen von Glauberit, Kochsalz und Sand, aber keinen kohlens. Kalk. (Ber. Chem. Ges. **5**. 434.)

R. Helmhacker, Die *geognostischen Verhältnisse* und der *Eisensteinbergbau* der *Silurformation* zwischen Prag und Beraun. (B.- u. Hüttenm.-Jahrb. **20**; B.- u. Hüttenm.-Z. **31**. 214.)

De Luca fand in den gelben *Efflorescensen* von älteren *Vesuvlaven* kein Eisen, wohl aber Kupfer. (Ber. Chem. Ges. **5**. 436.)

Palmeri konnte in an der *Kratermündung* sich ansammelnden Sublimationen spektroskopisch *Lithium* und *Thallium* nachweisen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 436.)

Joh. Grimm, Ueber die Möglichkeit der *Auffindung von Steinkohlen* im nördlichen und nordöstlichen Theile von Böhmen. (B.- und Hüttenm.-Jahrb. **20**; B.- u. Hüttenm.-Z. **31**. 214.)

Frapolli, Lepetit und **Padulli** haben einen *farbigen Absatz* in der aus dem 9. Jahrhundert stammenden Grabesurne des heiligen Ambrosius in Mailand analysirt und denselben aus Indigo und Gummilack bestehend gefunden. (Ber. Chem. Ges. **5**. 436.)

De Luca, Ueber die Gase aus den *Fumarolen der Solfatara* von Pozzuoli und eine daselbst gefundene Concretion, die im Wesentlichen aus Gyps und Ammoniakalaun besteht. (Ber. Chem. Ges. **5**. 436.)

B. Studer, Der *Meteorstein* von Walkringen. (Pogg. Ann. **146**. 149.)

7. Analytische Chemie.

Pelloggio schlägt vor, jodhaltige Flüssigkeiten zur Erkennung höchst geringer Mengen von *Jodüren* mit Stärkekleister und Salzs. zu versetzen und der Elektrolyse zu unterwerfen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 436.)

Falières, *Prüfung des Bromkaliums*. Vf. giebt zum Nachweise von Jodkalium im Bromkalium dem zur Aufspürung von winzigen Jodmengen in Mineralwässern von Bouis vorgeschlagenen Verfahren den Vorzug. Man bringt die zu prüfende Lösung des Bromkaliums in eine kleine unten geschlossene Glasröhre, setzt einige Tropfen Eisensesquichloridlösung hinzu und erwärmt zum Sieden, wodurch, wenn Jod vorhanden, dasselbe total gefällt wird, während das Bromkalium intact bleibt. Bringt man in das Innere der Glasröhre Stärkepapier, so bläut sich dasselbe, wenn die geringste Spur Jod vorhanden ist; auch kann man zweckmässiger eine kleine Menge der Flüssigkeit destilliren und das Jod im Destillate suchen. Häufig finden sich nach dem Vf. im käuflichen Bromkalium beträchtliche Quantitäten Chlorkalium. Derselbe bedient sich, um diese genau nachzuweisen, eines von ihm und Baudrimont etwa gleichzeitig angegebenen Verfahrens, welches sich darauf gründet, dass ein gleiches Gewicht Chlorkalium eine viel grössere Menge Silbernitratlösung zersetzt als dasselbe Gewicht Bromkalium. 1 Grm. Bromkalium erfordert 1,427 Grm. Silbernitrat, um in Bromsilber verwandelt zu werden, 1 Grm. Chlorkalium zu dem analogen Processe dagegen 2,279. Hat man nun z. B. ein Gemenge von 0,9 Bromkalium und 0,1 Chlorkalium, so würden zur vollständigen Verwandlung nöthig sein: $1,427 \times 0,9 + 2,279 \times 0,1 = 1,5122$. Man bedarf also 0,0852 Silbernitrat mehr als für die Quantität von 1 Grm. Bromkalium erforderlich ist. Um sein indirectes Verfahren zu gebrauchen, muss indess erst durch Eisenchlorid, Barytsalze und Schwefels. festgestellt werden, dass in dem fraglichen Bromür weder Jodkalium noch kohlens. und schwefels. Kali, noch salpeters. Natron vorhanden sind. Man löst dann 1 Grm. des zu prüfenden Bromkaliums in 30—40 Grm. dest. Wasser auf, schüttet eine Silberlösung mit 1,427 Grm. Silbersalpeter hinzu, lässt den Niederschlag sich absetzen und giebt mit der Bürette tropfenweise Silbersalpeterlösung von bestimmtem Titre hinzu. Ist das Bromür rein, so wird selbst durch den ersten Tropfen keine Trübung entstehen; entsteht eine solche, so wird das verbrauchte Volumen der Titreflüssigkeit leicht berechnen lassen, wie viel Chlorkalium zugegen ist. Um die Anwesenheit von Kali oder Kalicarbonat zu prüfen, legt man einen sehr kleinen Jodkrystall in die Flüssigkeit, die sich gelb färbt, wenn das Bromkalium rein ist, bei Gegenwart der Alkalien aber farblos bleibt. Verfälschung mit broms. Kali wird leicht durch Behandeln mit farbloser Chlorwasserstoffs., die bei Gegenwart des Bromates sich gelbgrün färbt, erkannt. In engl. Waare hat Vf. wiederholt salpeters. Natron gefunden. Man erkennt dies durch Behandlung mit conc. Schwefels. im Ueberschusse, womit reines Bromkalium weisse Dämpfe von Bromwasserstoffs. und eine kleine Menge röthlich gelber Bromdämpfe giebt, während damit bei Verunreinigung mit Natron nitricum rothe Dämpfe von Brom und Untersalpetersäure neben

Bromwasserstoffsäure entstehen. (Bull. de l'Acad. de Méd. **36**; Neues Jahrb. Pharm. **37**. 210.)

Bourgoin, Erkennung von *Nitrobenzol in Bittermandelöl.* 2 Thle. des Oeles werden mit 1 Thl. Kalilauge gemischt, worauf sich die Mischung bei Gegenwart von Nitrobenzol grün färbt. Zusatz von Wasser theilt die Flüssigkeit alsdann in zwei Schichten, die untere von gelber, die obere von grüner Farbe; über Nacht verwandelt sich die grüne Färbung in eine rothe. In der Wärme, sowie bei Gegenwart von Alkohol finden im Allgemeinen dieselben Erscheinungen statt. (Ber. Chem. Ges. **5**. 293.)

Romei schlägt zum *Nachweis des Fuchsins* in damit gefärbten Getränken vor, letztere mit Amylalkohol auszuschütteln, bei Weinen, nachdem man zuvor den Farbstoff mit Bleiessig ausgefällt hat. (Ber. Chem. Ges. **5**. 437.)

E. Salkowski, Ueber die *Bestimmung der Harnsäure.* Bemerkung gegen die Mittheilung von Schwanert C.-Bl. 1872. 379. (Ber. Chem. Ges. **5**. 410.)

H. St. Clair Glay, *Abscheidung und Nachweis des Strychnins in gerichtlichen Fällen.* Die verdächtigen Massen werden mit destillirtem Wasser zu einem Brei verrieben, mit überschüssiger Essigsäure versetzt und 24 St. bei 27° C. digerirt, dann auf einen in der 10fachen Menge Wasser schwimmenden Dialysator gebracht und nach 48 St. auf eine Drachme concentrirt. Im Fall der Verdunstungsrückstand nicht deutlich sauer reagirt, säuert man ihn mit etwas Essigs. an und schüttelt nun wiederholt alle 5. Min. mit der doppelten Quantität Chloroform, bis letzteres beim Verdunsten keinen Rückstand mehr giebt, dann versetzt man die wässrige Lösung mit Ammoniak im Ueberschusse und schüttelt aufs Neue 5 Min. mit dem 4fachen Vol. Chloroform, trennt dies sorgsam und verdunstet vorsichtig auf Uhrgläschen oder Glasplatten, und zwar so, dass man jede Anhäufung des Alkaloides an einer kleinen Stelle vermeidet, indem man die Verdunstung eines jeden einzelnen Tropfens abwartet. Der bei durchfallendem Lichte perlmutterähnliche Rückstand wird mit einem Tropfen conc. reiner Schwefelsäure übergossen und, wenn er sich dadurch nicht dunkler färbt, zur Otto'schen Farbenreaction benutzt; tritt Braunfärbung ein, so setzt man noch einige Tropfen SO_3 hinzu, erwärmt bis zur völligen Verkohlung, übersättigt mit Ammoniakflüssigkeit und behandelt nochmals mit Chloroform, ehe man die Reaction anstellt. Essigs. ist allen übrigen Säuren nach Gray zum Ausziehen der Massen vorzuziehen, weil sie die Eiweissstoffe besser coagulirt, Stärke nicht in Zucker verwandelt, im Ueberschusse angewendet leicht entfernbar ist und das leichtlöslichste Strychninsalz bildet. Salzs. verwirft Vf. ganz, weil sie eine Veränderung des Strychnins bedinge, die sich auch durch Alteration der physiologischen Wirkung zu erkennen gebe. Als Ausschüttelungsflüssigkeit bevorzugt er Chloroform, weil dieses das grösste Lösungsvermögen für Strychnin besitze und am leichtesten vom Wasser getrennt werden könne. Chroms. Kali hält er für die Farbenreaction am geeignetsten, weil es am gleichmässigsten ein positives Resultat gebe; darauf folge Chromsäure, Blei- und Mangansuperoxyd; auch trete der Farbenwechsel sehr schön hervor, wenn man die Schwefelsäurelösung des Strychnins auf ein Platinblech bringe, das man mit dem negativen Pole einer einzelligen galvanischen Batterie in Verbindung setzt, während der positive Poldraht in die Lösung taucht. Die physiologische Reaction bei Fröschen sah Vf. schon nach $^1/_{10000}$ Gran bei nicht zu grossen Thieren und kann die Empfindlichkeit der letzteren durch Entziehung von Feuchtigkeit gesteigert werden, indem man sie möglichst gut mit einem Handtuche abtrocknet und unter einer Glasglocke auf eine Lage Löschpapier setzt, wo man sie 24 St. lässt, worauf schon $^1/_{80000}$ Gr. genügt, um die charakteristischen Strychninkrämpfe in 15 Min. zu produciren. An so geschwächten Fröschen traten dieselben nach Subcutaninjection von 15 Tr. Blut aus einem mit Strychnin vergifteten Thiere auf.

Lyman, Ueber denselben Gegenstand. Das Untersuchungsobject wird 14 St. mit essigsäurehaltigem Wasser digerirt, mit Kalilauge behandelt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Verdunstungsrückstand wird zum Zwecke der Reinigung des Alkaloides von anhängenden färbenden Materien mit Hülfe eines kleinen abgerundeten Glasstäbchens mit einem Tropfen dest. Wassers verrieben und auf ein Porcellanschälchen übertragen, dann verdunstet und diese Manipulationen einige Male wiederholt, was zwar sehr einfach ist, aber nicht zum Ziele führen dürfte. Nach dem Vf. sind alle Ozonide im Stande, bei chemisch reinen Materien die Farbenreactionen hervorzubringen. Ferner giebt er an, dass bei irgend welchen Verunreinigungen übermangans. Kali und Silberoxyd und daneben Manganhyperoxydhydrat den chromsauren Verbindungen, dem rothen Blutlaugensalze und dem Bleihyperoxyd weit überlegen seien, wobei indess im Auge behalten werden müsse, dass bei den Permanganaten nicht das Auftreten der Purpurfarbe allein das Charakteristische ist, da sie einen ähnlichen, wenn auch nicht so brillanten, später in Gelblich übergehenden Farbenton auch mit anderen organischen Stoffen geben, sondern der Uebergang von Purpur in Hellroth, welcher nur dem Strychnin zukomme. (Neues Jahrb. Pharm. **37**. 215.)

8. Technische Chemie.

Felix de Lalande und **M. Prudhomme**, Ueber *Chlorbereitung* nach Deacon durch Einwirkung von wasserfreier Schwefels. und Luft auf erhitztes Kochsalz. Die Schwefels. kann nach den Vf. durch Kieselsäure, Bors., Phosphors., Zinnoxyd u. s. w. ersetzt werden: $Si\Theta_2 + 2NaCl + \Theta = Cl + Si\Theta_3Na_2$. Lässt man ein Gemenge von Salzs. und Luft auf erhitztes kiesels. Natrium einwirken, so erhält man eine continuirliche Einwirkung von Chlor. Es bildet sich zuerst Chlornatrium und Kiesels, welche in Gegenwart des Sauerstoffes nach obiger Gleichung auf einander einwirken. Kochsalz allein im Sauerstoffgase erhitzt wird nicht zersetzt. Bimstein, Backstein, Knochenasche etc. können das kieselsaure Natrium ersetzen; gebrannte Pfeifenerde dagegen ist unwirksam. (Ber. Chem. Ges. **5**. 389.)

Joh. Grimm, Ueber den *Bergbau zu Katharinaberg* in Böhmen und die Aussichten seiner Wiederbelebung. (B.- und Hüttenm. - Jahrbuch **20**; B.- und Hüttenm. - Ztg. **31**. 214.)

Ant. Kerpely, *Molecular-Formeln der Schlacken.* (B.- u. Hüttenm.-Z. **31**. 201.)

Riley, Ueber *Constitution von Roheisen und Stahl.* Die Kohle bildet keine bestimmte Verbindung mit dem Eisen, indem nach Snelus gepulvertes Roheisen beim Sieben und Waschen in mehrere Arten Materials sich trennen lässt, die viel mehr und viel weniger Kohle enthalten, als der ursprüngliche Stoff. Der Unterschied zwischen grauem und weissem Roheisen liegt im verschiedenen Schwefelgehalte. Treten im grauen Roheisen variirende Schwefelmengen auf, so liegt der Grund wohl in beschleunigter oder, bezüglich, verlangsamter Abkühlung. Silicium befindet sich beinahe in allen Eisenarten in sehr variirenden Mengen. Titan gewährt für das Eisen nur geringe Vortheile. (Ber. Chem. Ges. **5**. 392.)

Burkart, Die *Berg-, Hütten- u. Salzwerkproduction Grossbritanniens* im J. 1870; nach den Angaben von Rob. Hunt. (B.- u. Hüttenm -Ztg. **31**. 193. 206.)

Tournaire, Ueber die *Schieferölindustrie* in der Umgegend von Autun. (Ann. des mines [6.] **20**. 6. Lieferung.)

Ueber den Einfluss von kalk- oder phosphorsäurearmer Nahrung auf die Zusammensetzung der Knochen,

von

Dr. H. Weiske.

I.

Die verschiedenen Analysen rachitischer und osteomalacischer Knochen haben mit wenig Ausnahmen * als Resultat ergeben, dass der Gehalt an Mineralsubstanz bei derartig erkrankten Knochen im Vergleich mit gesunden bedeutend geringer ist. Diese Thatsache führte zu der zum Theil noch jetzt vertretenen Ansicht, dass die beiden oben genannten Knochenkrankheiten durch Mangel an Phosphorsäure und Kalk in der Nahrung verursacht würden, demnach auch durch Vervollkommnung der Nahrung wieder aufgehoben werden könnten. Versuche, welche in dieser Richtung von Boussingault, Chossat, Milne Edwards, Schütz und A. angestellt wurden, führten zu verschiedenen, theilweise widersprechenden Resultaten.

Zur weiteren Beurtheilung des Einflusses von Kalk- oder Phosphorsäure-Mangel in der Nahrung auf die Zusammensetzung der Knochen wurde von dem Vf. auf der Versuchsstation Proskau folgender Versuch angestellt.

Drei Ziegen von normaler, gleichmässiger Beschaffenheit im Alter von 6 bis 7 Jahren dienten als Versuchsthiere, und zwar sollte Nr. 1 normales Futter, bestehend aus Heu und Kleie, Nr. 2 Futter ohne Kalk u. Nr. 3 Futter ohne Phosphors. erhalten. Die Thiere befanden sich von einander

---

* Hoffmann konnte z. B. in derartig erkrankten Knochen keine Verminderung der anorganischen Bestandtheile, sondern nur eine Vermehrung des Stickstoff- und des Fettgehaltes auffinden. (C.-Bl. 1868. 448.)

getrennt, ohne Streu in dem neben dem Laboratorium gelegenen und mit cementirtem Boden versehenen Versuchsstall. Ihre Fütterung wurde von dem Assistenten der Station E. Wild und dem Vf. auf das Sorgfältigste überwacht. Zur Herstellung des nöthigen kalk- oder phosphorsäurefreien Futters wurde eine grössere Menge Häcksel zuerst mit verdünnter Salzsäure, sodann mit destillirtem Wasser erschöpfend ausgezogen, und von demselben jedem der beiden Versuchsthiere täglich 1 Pfd. im trockenen Zustande gegeben. Ausserdem erhielten Nr. 2 und Nr. 3 pro Tag $^1/_8$ Pfd. Caseïn, $^1/_8$ Pfd. Zucker, $^1/_8$ Pfd. Stärke und etwas Kochsalz, mit lauwarmem destillirten Wasser zu einer dünnen Suppe angerührt, in zwei Mahlzeiten verabreicht. Zu dieser Suppe wurde Nr. 2 pro Tag 12 Grm. phosphorsaures Natron, bei Nr. 3 20 Grm. reine Schlämmkreide hinzugefügt.*

Zur Bestimmung des in den einzelnen Futterstoffen etwa noch vorhandenen Kalkes oder der Phosphorsäure wurde von jedem derselben eine genügende Menge eingeäschert und in der Asche der Kalk mittels Oxalsäure, die Phosphorsäure mittels Molybdänlösung ausgefällt und bestimmt. Es ergab sich für:

Stärke	—	Proc. Phosphorsäure	und	0,028	Proc.	Kalk
Stroh	0,060	„ „	„	0,060	„	„
Zucker	—	„ „	„	0,016	„	„
Caseïn	1,520	„ „	„	0,401	„	„

Die Zusammensetzung des mit Salzsäure ausgezogenen Häcksels war auf wasserfreie Substanz berechnet folgende:

Proteïn	3,31	Proc.
Fett	1,51	„
Rohfaser	46,75	„
N-freie Nährstoffe	45,86	„
Asche	2,57	„
	100,00.	

Während Nr. 3 ihr Futter mit sichtlichem Behagen verzehrte, war Nr. 2 nicht zu bewegen, dasselbe zu sich zu nehmen. Nachdem das Thier 9 Tage lang dieses Futter bis auf ganz geringe Mengen hartnäckig verweigert hatte, musste von einem weiteren Versuche mit ihm abgesehen werden.

Ziege Nr. 3 verzehrte ihr Futter Anfangs vollständig, allmälig schien ihr dasselbe jedoch weniger zu behagen und gegen Ende des Versuches liess sie meist einen kleinen Rest der Tagesration übrig. Trotzdem zeigte das Thier während des ganzen Versuches keine Krankheitserscheinungen, nur war es zuletzt augenscheinlich matter geworden.

Nach 42-tägiger Fütterung wurden die beiden Thiere Nr. 1 und 3 behufs Untersuchung ihrer Knochen geschlachtet. Während dieser 42 Tage hatte Nr. 3 folgendes Futter erhalten und mit Ausnahme geringer Rückstände gefressen.

42	Pfd.	Stroh,	enthaltend	12,6	Grm. Phosphorsäure
$5^1/_4$	„	Caseïn	„	39,9	„ „
$5^1/_4$	„	Zucker	„	—	„ „
21	„	Stärke	„	—	„ „

Im Ganzen waren demnach während der Versuchs-Periode von dem Thiere 52,5 Grm. Phosphorsäure oder 1,25 Grm. pro Tag genossen worden, eine im Vergleich mit dem normalen Futter jedenfalls sehr geringe Menge, da das Thier schon bei reiner Heufütterung etwa das 6-fache Quantum zu sich genommen haben würde.

Zur Analyse wurden die präparirten Knochen der beiden Vorderbeine (ossa metacarpi s. u. d.) von Nr. 1 und Nr. 3 verwendet und zunächst von denselben das spec. Gew. bestimmt. Hierauf wurde jeder derselben unter Vermeidung von Verlusten mehrmals zersägt und zur Bestimmung des Gesammtfettes erschöpfend mit Aether extrahirt. Die fettfreien Stücke jedes einzelnen Knochens wurden schliesslich fein zermahlen und von dieser Substanz eine Aschenbestimmung und Aschenanalyse ausgeführt. Als Mittel zweier gut übereinstimmender Analysen ergab sich für die wasser- und fettfreien Knochen folgende Zusammensetzung:

	Nr. 1. (orsa metacarpi d.)		Nr. 3. (ossa metacarpi d.)	
Organ. Substanz	34,45	Proc.	34,60	Proc.
Unorgan. „	65,55	„	65,40	„
Kalk	35,21	„	35,72	„
Magnesia	0,83	„	0,86	„
Phosphorsäure	26,73	„	27,10	„

* Von dieser Schlämmkreide blieb immer ein nicht unbeträchtlicher Theil als Bodensatz in dem Gefässe zurück.

Die Gesammtmenge des im ursprünglichen Kochen enthaltenen Fettes betrug bei:

Nr. 1. (ossa metacarpi d.)	Nr. 3. (ossa metacarpi d.)
20,30 Proc.	21,09 Proc.

Das spec. Gewicht war bei:

Nr. 1. (ossa metacarpi d.)	1,5322	Nr. 3. (ossa metacarpi d.)	1,5403
(„ „ s.)	1,5319	(„ „ s.)	1,5345

Das absolute Gewicht betrug bei:

Nr. 1. (ossa metacarpi d.)	23,335 Grm.	Nr. 3. (ossa metacarpi d.)	23,045 Grm.
(„ „ s.)	23,250 „	(„ „ s.)	23,335 „

Ein bemerkbarer Unterschied hatte sich demnach zwischen den Knochen der beiden auf verschiedene Weise ernährten Thiere nicht herausgestellt; es waren die Knochen der 42 Tage lang mit phosphorsäurearmem aber kalkreichem Futter ernährten Ziege weder wesentlich ärmer an Mineralsubstanz oder Phosphorsäure, noch reicher an Kalk geworden.

Um zum Vergleich mit der im Laufe des 42tägigen Versuches aufgenommenen Phosphorsäuremenge einen ungefähren Anhalt über die während derselben Zeit ausgeschiedene Phosphorsäurequantität zu erhalten, wurden an den letzten drei Versuchstagen täglich Harn, Faeces und Milch des Thieres quantitativ gesammelt und in jedem derselben der Phosphorsäuregehalt bestimmt. Da die Ziege anfangs mehr gefressen hatte, als zuletzt und dem entsprechend auch die Menge des Harnes, der Faeces und der Milch von Tag zu Tag mehr abgenommen hatte, so dürfte es wohl gerechtfertigt sein, die Gesammtmenge der ausgeschiedenen Phosphorsäure aus dem Durchschnittsergebnisse der letzten drei Tage als Minimalbetrag zu berechnen.

Die Ziege hatte in den drei letzten Tagen folgende Mengen Harn entleert:

den 9. Nov. 1250 C.-C. — spec. Gew. 1,0146
den 10. Nov. 1975 C.-C. spec. Gew. 1,0118
den 11. Nov. 1525 C.-C. spec. Gew. 1,0106

also durchschnittlich pro Tag 1583 C.-C., demnach in 42 Tagen 66486 C.-C.

100 C.-C. dieses Harnes enthielten 0,9222 Grm. Ache, 0,00480 Grm. Kalk, 0,00399 Grm. Phosphors.

66486 C.-C. enthielten demnach 3,19 Grm. Kalk und 2,65 Grm. Phosphorsäure.

Die in den letzten 3 Tagen entleerten Faecesmengen betrugen im wasserfreien Zustande:

den 9. Nov. 125,1 Grm.; den 10. 115,5 Grm.; den 11. 156,2 Grm.

also durchschnittlich pro Tag 132,3 Grm., demnach in 42 Tagen 5556,6 Grm.

100 Grm. dieser Faeces enthielten: 15,48 Grm. Asche, 6,888 Grm. Kalk, 1,020 Grm. Phosphors.

5556,6 Grm. enthielten demnach 382,7 Grm. Kalk und 56,7 Grm. Phosphorsäure.

Durch den ganzen Versuch hindurch wurde das Thier täglich früh und Abends gemolken. Während dasselbe Anfangs ca. 1/2 Quart Milch pro Tag gegeben hatte, sank der Milchertrag nach Verabreichung des oben beschriebenen Futters sehr bald um ein Bedeutendes und betrug in den letzten fünf Tagen durchschnittlich nur noch 35 C.-C.

Bei Beginn des Versuches enthielten:			In den letzten 5 Tagen des Versuches enthielten:		
100 C.-C. Milch:	12,2 Grm.	Trockensubst.	100 C.-C. Milch:	11,7 Grm.	Trockensubst.
	0,976 „	Asche		0,552 „	Asche
	0,2187 „	Kalk		0,1917 „	Kalk
	0,3106 „	Phosphorsäure		0,2178 „	Phosphors.

Berechnet man zur besseren Uebersicht die Milch beide Male auf gleichen Trockensubstanzgehalt, so ergeben sich folgende Zahlen:

Anfangs:			Zu Ende:		
100 C.-C. Milch =	12 Grm.	Trockensubst.	100 C.-C. Milch =	12 Grm	Trockensubst.
	0,960 „	Asche		0,566 „	Asche
	0,2151 „	Kalk		0,1966 „	Kalk
	0,3055 „	Phosphors.		0,2234 „	Phosphors.

Während also der Kalkgehalt fast gleich geblieben war, hatte die Menge der

Asche und Phosphorsäure nicht unwesentlich abgenommen. Nimmt man nun als Minimum 35 Cc. Milch mit 0,2234 Proc. Phosphorsäure als täglichen Durchschnittsertrag für die ganze Versuchszeit an, so hätte die Ziege 1470 C. Milch mit 3,28 Grm. Phosphorsäure ausgeschieden.

Nach obiger Berechnung hätte die Ziege also folgende Phosphorsäuremengen ausgeschieden:

im Harne	2,65 Grm.
in den Faeces	56,70 Grm.
in der Milch	3,28 Grm.
im Ganzen demnach	62,63 Grm.

Dagegen waren von dem Thiere nur 52,5 Grm. Phosphorsäure aufgenommen worden; es wurden also die Ausgaben nicht durch die Einnahmen gedeckt. Da trotz dieses Mangels keine Aenderung in der Zusammensetzung der Knochen eingetreten war, so ist wohl anzunehmen, dass andere feste oder flüssige Bestandtheile des Organismus das Deficit gedeckt haben.

Es dürfte aus diesem Versuche hervorgehen, dass die Verabreichung eines phosphorsäurearmen Futters längere Zeit ohne Einfluss auf die Zusammensetzung der Knochen einer ausgewachsenen Ziege bleibt und die Knochenbrüchigkeit nicht so schnell hervorruft, als oft angenommen wird. Dagegen zeigte das ganze Verhalten des Thieres am Ende des Versuches ein Schwinden der Kräfte, so dass unzweifelhaft bei fortgesetzter Ernährung mit obigem Futter pathologische Erscheinungen herbeigeführt worden sein würden.

II.

Nachdem in der vorigen Abhandlung durch Versuche mit Ziegen gezeigt worden war, dass eine 42tägige Fütterung mit sehr phosphorsäurearmer Nahrung zwar das Wohlbefinden des Thieres, nicht aber die Zusammensetzung der Knochen desselben beeinflusst hatte, wurde zur Fortsetzung dieser Untersuchungen nochmals eine Ziege als Versuchsthier aufgestellt und längere Zeit mit fast vollständig kalkfreiem Futter ernährt.

Die während des Versuches verabreichte Nahrung bestand aus den bereits früher angewandten und beschriebenen Stoffen, und zwar erhielt die Ziege pro Tag circa 1 Pfd. Strohhäcksel im trocknen Zustande und 0,50 Pfd. Stärke, 0,12 Pfd. Zucker, 0,12 Pfd. Caseïn, etwas Kochsalz und 12 Grm. phosphors. Natron* mit lauwarmem destillirtem Wasser als dünne Suppe zubereitet in 2 Mahlzeiten. Diese Suppe wurde jeden Tag von dem Thiere vollständig, Anfangs mit grösserem, zu Ende mit geringerem Appetite verzehrt. Von dem Strohhäcksel blieben dagegen fast regelmässig Rückstände von circa $^1/_4$ Pfd. übrig, so dass die während der gesammten Versuchsperiode vom 2. Mai bis 19. Juni 1871 consumirte Futterquantität etwa folgende war:

35 Pfd. Strohhäcksel, 25 Pfd. Stärke, 6 Pfd. Zucker, 6 Pfd. Caseïn, 1 Pfd. phosphors. Natron.

In dieser Futtermischung waren der Bd. VII S. 180 angeführten Zusammensetzung gemäss in Sa. 26,55 Grm. Kalk, pro Tag folglich nur 0,542 Grm. enthalten, während nach Henneberg etwa die 10 fache Menge erforderlich gewesen wäre.

Obgleich an der Ziege bis zum Schlusse des Versuches keine eigentlichen Krankheitserscheinungen wahrgenommen werden konnten, so wurde sie doch von Tag zu Tag magerer und matter, konnte zuletzt wegen Mangel an Kraft nur noch mühsam aufstehen und sich aufrecht erhalten und wurde schliesslich am 50. Versuchstage früh Morgens todt vorgefunden.

Wie bei den früheren Versuchsthieren, so wurden auch hier die präparirten Knochen der beiden Vorderbeine (ossa metacarpi d. u. s.) zur Analyse verwendet und dabei, wie bereits Bd. VII S. 181 beschrieben, verfahren. Als Mittel zweier gut

---

*Diesen 12 Grm. $Na_2HPO_4 + 24\,aq$ entsprechen 2,35 Grm. Phosphors., dazu kommen noch 1,14 Grm. aus obiger Futtermischung (vgl. Bd. VII S. 180), so dass die Ziege pro Tag 3,5 Grm. Phosphorsäure erhielt. Nach Henneberg (Beiträge I. S. 114 u. 137) sind für 100 Pfd. Lebendgewicht eines Rindes im Beharrungszustande nur 2,5 Grm. pro Tag erforderlich.

übereinstimmender Bestimmungen ergab sich für die wasser- und fettfreien Knochen nachstehende Zusammensetzung:

	Os metacarpi d.	Os metacarpi s.
Organ. Substanz	32,80 p. c.	33,31 p. c.
Unorgan. Substanz	67,20 „	66,69 „
Kalk	35,95 „	35,59 „
Magnesia	0,76 „	0,74 „
Phosphorsäure	28,01 „	27,56 „

Vergleicht man diese Zahlen mit denjenigen, welche durch die Analyse für die früheren Ziegenknochen gewonnen wurden, nämlich:

	Nr. 1. Ziege normal gefüttert (Os metacarpi d.)	Nr. 3. Ziege phosphors.-arm gef. (Os metacarpi d.)
Organ. Substanz	34,45 p. c.	34,60 p. c.
Unorgan. Substanz	65,55 „	65,40 „
Kalk	35,21 „	35,72 „
Magnesia	0,83 „	0,86 „
Phosphorsäure	26,73 „	27,10 „

so zeigt sich, dass ein wesentlicher Unterschied in der Zusammensetzung der Knochen der auf drei verschiedene Arten ernährten Ziegen nicht stattfindet, und besonders der Kalkgehalt bei allen fast vollkommen übereinstimmt. Es konnte demnach durch Entziehung resp. Vermehrung des einen oder des anderen mineralischen Nährstoffes im Futter keine Veränderung der betreffenden Bestandtheile im Knochen wahrgenommen werden.

Um auch bei diesem Versuche einen ungefähren Anhalt über die während der 49tägigen Fütterung ausgeschiedenen Kalkmengen zum Vergleich mit der im Laufe derselben Zeit aufgenommenen zu erhalten, wurden sowohl in den ersten, wie in den letzten Tagen des Versuches Harn, Faeces und Milch quantitativ gesammelt, und deren Gehalt an Asche, Kalk und Phosphorsäure wie im Nachstehenden ersichtlich, bestimmt:

Faeces.

Zu Anfang des Versuches wurden ausgeschieden:

in 3 Tagen 381,14 Grm. lufttr. = 364,00 Grm. trocken
pro Tag 127,05 „ „ = 121,33 „ „

Diese Faeces enthielten im wasserfreien Zustande:

17,30 p. c. Asche
1,12 „ Kalk
1,37 „ Phosphors.

Zu Ende des Versuches wurden ausgeschieden:

in 2 Tagen 296,40 Grm. lufttr. = 283,06 Grm. trocken
pro Tag 148,20 „ „ = 141,53 „ „

Diese Faeces enthielten im wasserfreien Zustande:

12,61 p. c. Asche
1,04 „ Kalk
2,46 „ Phosphors.

Als wahrscheinliches Mittel aus den Zahlen für die Faeces berechnen sich demnach: 131,43 Grm. trockene Faeces pro Tag mit 1,08 p. c. Kalk. In den 49 Versuchstagen wären mithin 6440 Grm. trockene Faeces mit 69,55 Grm. Kalk zur Ausscheidung gelangt.

Harn.

Zu Anfang des Versuches wurden entleert:

in 3 Tagen 2940 C.-C.
pro Tag 980 „

100 C.-C. dieses Harnes enthielten: 0,676 Grm. Asche
0,0380 „ Kalk
0,0146 „ Phosphors.

Zu Ende des Versuches wurden entleert:

in 2 Tagen 1940 C.-C.
pro Tag 970 „
100 C.-C. dieses Harns enthielten: — Grm. Asche
— „ Kalk
0,0314 „ Phosphors.

Als wahrscheinliches Mittel aus den Zahlen für die Faeces berechnen sich demnach 975 Cc. Harn pro Tag mit 0,019 p.c. Kalk. In den 49 Versuchstagen wären mithin 47775 C.-C. Harn mit 9,08 Grm. Kalk ausgeschieden worden. Der Phosphorsäuregehalt war in Harn und Faeces zu Ende des Versuches ungefähr doppelt so gross als zu Anfang; dagegen war der Kalk im Harn zuletzt gänzlich verschwunden.

Milch.

Die Ziege wurde jeden Tag früh und Abends gemolken, beide Milch vereinigt und sodann gemessen, wobei sich nachstehende Quantitäten ergaben:

Datum	Milchquantum	Datum	Milchquantum	Datum	Milchquantum
2. Mai	680 C.-C.	14. Mai	145 C.-C.	26. Mai	15 C.-C.
3.	305	15.	130	27.	10
4.	380	16.	90	28.	10
5.	275	17.	65	29.	10
6.	310	18.	70	30.	10
7.	355	19.	40	31.	8
8.	290	20.	30	1. Juni	8
9.	285	21.	20	2.	5
10.	280	22.	20	3.	8
11.	210	23.	22	4.	7
12.	160	24.	17		
13.	180	25.	20		

Die Lactation dauerte also im Ganzen nur 34 Tage und versiegte dann; die während dieser Zeit gelieferte Milchmenge betrug in Summa 4420 C.-C., also durchschnittlich pro Tag 130 C.-C.

Die zu Anfang des Versuches gesammelte Milch enthielt auf 12 p. c. Trockensubstanz berechnet in 100 C.-C. 0,852 Grm. Asche, 0,198 Grm. Kalk, 0,283 Grm. Phosphorsäure. — Die zu Ende des Versuches (an den letzten 5 Tagen) gesammelte Milch enthielt auf 12 p. c. Trockensubstanz ber. in 100 C.-C. 0,895 Grm. Asche, 0,240 Grm. Kalk, 0,316 Grm. Phosphorsäure.

Als wahrscheinliches Mittel aus diesen Zahlen berechnen sich demnach 0,219 p.c. Kalk, wonach in den 4420 C.-C. Milch 9,68 Grm. Kalk entleert worden wären. Nach obiger Berechnung wären also von der Ziege folgende Kalkmengen ausgeschieden worden:

in den Faeces	69,55 Grm.
im Harne	9,08 „
in der Milch	9,68 „
	90,31 Grm.

Dagegen hatte das Thier überhaupt nur 26,55 Grm. Kalk in seiner Nahrung aufgenommen. Das nicht unbedeutende Deficit war also, da auch in diesem Falle keine Aenderung in der Zusammensetzung der Knochen eingetreten war, vermuthlich durch andere Bestandtheile des Organismus bis schliesslich der Tod erfolgte, gedeckt worden.

Aus beiden Versuchen scheint hervorzugehen, dass die Entziehung von Kalk oder Phosphorsäure im Futter bei einer ausgewachsenen Ziege zwar nachtheilige Folgen und zuletzt den Tod herbeiführt, auf die Zusammensetzung der Knochen aber ohne Einfluss bleibt, also auch nicht gut Knochenbrüchigkeit herbeiführen kann. (Zeitschr. f. Biologie. 7. 179 u. 133.)

Berichtigung: Der Art. üb. das Fluorborkalium auf S. 395 ist von F. Stolba.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 28. Chemisches Central-Blatt. 10. Juli 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

K. Hornstein, Ueber den *Einfluss der Elektricität der Sonne auf den Barometerstand.* Schon vor nahe 30 Jahren hat LAMONT zur Erklärung der täglichen Variationen des Erdmagnetismus, später auch zur Erklärung eines Theiles der täglichen Oscillationen des Barometerstandes (des sogen Ebbe- und Fluthgliedes) die Hypothese aufgestellt, dass diese beiden Arten von Erscheinungen eine Wirkung der Elektricität der Sonne sein könnten. HORNSTEIN zeigt nun, dass sowohl die täglichen als die jährlichen Schwankungen des Barometerstandes eine innige Beziehung zu den Polarlichtern und den Sonnenflecken haben und liefert hierdurch einen Beweis für die Richtigkeit der erwähnten Ansicht LAMONT's. Die Abhandlung theilt sich in drei Abschnitte. Der erste Abschnitt ist der genauen Ermittelung der längeren Periode der Polarlichter und Sonnenflecken gewidmet, deren Dauer sich aus dem Zusammenfassen beider Erscheinungen gleich 69,73 Jahre ergiebt. Im zweiten Abschnitte werden, mit Zugrundelegung der bereits einen Zeitraum von nahe 30 Jahren umfassenden stündlichen Barometer-Beobachtungen in Prag und München, die täglichen Schwankungen des Luftdruckes untersucht, und HORNSTEIN gelangt zu dem Satze: Die aus den stündlichen Barometer-Beobachtungen seit 1841 von Jahr zu Jahr sich ergebenden Werthe des Coëfficienten k des atmosphärischen Ebbe- und Fluthgliedes für Prag und München werden sehr befriedigend dargestellt durch die Voraussetzung, dass k die längere (70jährige) Periode mit den Polarlichtern und Sonnenflecken gemein hat, und gleichzeitig mit diesen Erscheinungen sein Maximum oder Minimum erreicht. Im dritten Abschnitte wird nachgewiesen, dass auch die jährliche Schwankung des Luftdruckes mit dem Verlaufe der Polarlichter im innigen Zusammenhange steht, so dass sich der Satz aussprechen lässt: Die aus den Beobachtungen seit 1763 erhaltenen Werthe der jährlichen Schwankung des Barometerstandes in Prag, Mailand, Wien und München werden sehr befriedigend dargestellt durch die Voraussetzung, dass die jährliche Schwankung des Luftdruckes die längere (70jährige) Periode mit den Polarlichtern und Sonnenflecken gemein hat und gleichzeitig mit diesen Erscheinungen ihr Maximum oder Minimum erreicht. (Wien. Akadem.-Anz. 1872 85.)

Al. Handl, Ueber die *Constitution der Flüssigkeiten.* Vf. begründet bezüglich des Verhaltens der Moleküle in Flüssigkeiten die Hypothese, dass die fortschreitenden Geschwindigkeiten derselben so gross seien, dass sie durch die zwischen je zwei Molekülen herrschenden Anziehungskräfte nicht vollständig aufgehoben werden können. Demnach ist der Unterschied zwischen Flüssigkeiten und Gasen wesentlich durch das Volumen, der zwischen festen und flüssigen Körpern dagegen durch die Temperatur bedingt. Das gleichzeitige Vorkommen derselben Substanz im flüssigen und gasförmigen Zustande bei derselben Temperatur, die Existenz von Flüssigkeiten ohne merkliche Dampfspannung, das Princip der gleichmässigen Fortpflanzung des Druckes, die Zunahme der Spannkraftsmaxima der Dämpfe bei steigenden Temperaturen, sowie der Wärmeverbrauch beim Ver-

dampfen und Schmelzen der Körper lassen sich aus dieser Hypothese leicht u. ungezwungen erklären. (Wien. Akad.-Anz. 1872. 88.)

2. Allgemeine Chemie.

Klever, *Glycerin als Lösungsmittel.* Nach dem Vf. lösen 100 Gewichtstheile Glycerin bei gewöhnlicher Temperatur

20	Gwthle.	arsenige Säure,	20	Gwthle.	essigs. Morphin,
20	„	Arsensäure,	20	„	salzs. Morphin,
10	„	Benzoës.,	0,20	„	Phosphor,
10	„	Bors.,	20	„	essigs. Bleioxyd,
15	„	Oxals.,	50	„	arsens. Kali,
50	„	Gerbs.,	3,50	„	chlors. Kali,
40	„	Alaun,	25	„	Kaliumbromid,
20	„	kohlens. Ammoniak,	32	„	Kaliumcyanid,
20	„	Ammoniumchlorid,	40	„	Kaliumjodid,
5,50	„	Brechweinstein,	0,50	„	Chinin,
3	„	Atropin,	0,25	„	gerbs. Chinin,
33	„	schwefels. Atropin,	50	„	arsens. Natron,
10	„	Bariumchlorid,	8	„	doppeltkohlens. Natron,
2,25	„	Brucin,	60	„	bors. Natron,
5	„	Calciumsulphid,	98	„	kohlens. Natron,
0,50	„	Cinchonin,	20	„	chlors. Natron,
6,70	„	schwefels. Cinchonin,	0,10	„	Schwefel,
10	„	essigs. Kupferoxyd,	0,25	„	Strychnin,
30	„	schwefels. Kupferoxyd,	4	„	salpeters. Strychnin,
8	„	weinsteins. Eisen,	22,50	„	schwefels. Strychnin,
16	„	milchs. Eisenoxydul,	50	„	Harnstoff,
25	„	schwefels. Eisenoxydul,	1	„	Veratrin,
7,50	„	Quecksilberchlorid,	50	„	Zinkchlorid,
27	„	Quecksilbercyanid,	40	„	Zinkjodid,
1,9	„	Jod,	35	„	schwefels. Zinkoxyd.
0,45	„	Morphin,			

(Pharm. Ztschr. f. Russland; Journ. f. prakt. Chem.; N. Jahrb. Pharm. **37.** 211.)

3. Anorganische Chemie.

v. Schrötter, Vorläufige Mittheilung über ein zweckmässiges Verfahren zur *Gewinnung des Tellurs* aus der Tellurschliche von Nagyág in Siebenbürgen. Nach einer früheren, von A. Loewe angegebenen Methode zur Bearbeitung der Tellurschliche wird dieselbe zuerst, um einen Theil der fremden Beimengungen zu entfernen, mit verdünnter Salzsäure behandelt, dann mit concentrirter Schwefels. so lange gekocht, als noch eine Reaction stattfindet. Die Masse wird hierauf in ein Gefäss mit Wasser gebracht, dem eine genügende Menge Salzsäure zugesetzt wurde, um alle tellurige Säure zu lösen; aus der vom Rückstande getrennten Flüssigkeit wird das Tellur durch Zink gefällt. Der Rückstand wird zu einem Bleiregulus geschmolzen, der das Gold und Silber enthält und den man auf der Kapelle zu Gute bringt. Beide Metalle werden endlich auf die gewöhnliche Art geschieden. Dieses Verfahren führt zwar ganz sicher zum Ziele, ist aber umständlich, überdies muss zur Gewinnung des Goldes und Silbers eine Schmelzung vorgenommen werden, die besonders bei ärmeren Schlichen nicht immer ohne Verlust ausgeführt werden kann, und endlich ist noch ein doppelter Process zur Scheidung beider Metalle nothwendig, wobei ebenfalls Verluste unvermeidlich sind. Das von dem Vf. angewandte Verfahren ist der Hauptsache nach Folgendes: Die Schliche wird zuerst, wie bei Löwe, mit verdünnter Salzsäure behandelt, so lange noch Kohlensäure entweicht, dann aber wird sogleich unter Erwärmung conc. Salzsäure zugesetzt, bis sich kein Schwefelwasserstoffgas mehr entwickelt. Diese wirkt nur auf die der Schliche beigemengten Schwefelverbindungen des Antimons, Bleies, Arsens etc., vom Tellur wird aber nichts aufgenommen, und ebenso wenig vom Golde und Silber. Durch Decantiren und Auswaschen des Rückstandes mit Salzsäure und heissem Wasser lässt sich der grösste Theil der Beimengungen entfernen, so dass z. B. von einer minder reichen Schliche nur 38 p. c. übrig blieben. Diese beträchtliche Verminderung der Masse erleichtert die weiteren Operationen bedeutend. Die so gereinigte Schliche wird nun mit Königswasser gekocht, wodurch Tellur und Gold leicht in Lösung gehen. Ist die Masse weiss geworden und lässt sich aus einer Probe des Rückstandes kein Gold mehr ausziehen, so wird derselbe unter Zusatz von Salzsäure gut ausgewaschen. Er besteht nun grösstentheils aus Quarzsand mit den Chloriden des Silbers und Bleies, und aus Antimonoxychlorid

nebst etwas telluriger Säure, die ganz zu entfernen zu viel Salzsäure erfordern würde. Aus der Lösung wird das Gold mittels Eisenvitriol und dann das Tellur durch Zink gefällt. Durch Schmelzen des Goldes mit etwas Borax u. Salpeter erhält man es sogleich ganz rein. Der obige Rückstand wird mit Wasser übergossen, etwas Salzsäure zugesetzt und ein Streifen Zinkblech hineingelegt. Es beginnt bald eine Reaction und nach wenigen Tagen erscheint die Masse, da die Chloride der oben genannten Metalle nun reducirt sind, ganz schwarz. Statt nun das Zinkchlorid durch Auswaschen zu entfernen, wird nur einigemal decantirt, getrocknet und dann bis zum schwachen Rothglühen erhitzt. Hierbei verflüchtigt sich das Zinkchlorid und das früher fein vertheilte Metallpulver schmilzt zu kleinen spröden Kügelchen zusammen, die sich zum Theil abschlämmen lassen. Es genügt aber, die schwarze Masse unmittelbar mit Schwefelsäure zu behandeln, wodurch alles Silber gelöst wird und leicht gewonnen werden kann. Das in dem Rückstande enthaltene Tellur kann ebenfalls ohne Schwierigkeit abgeschieden werden. Aus dem Angeführten ist ersichtlich, dass diese Methode, wenn auch kaum an der Hütte, so doch in jeder chemischen Fabrik ohne Anstand und ohne allen Verlust an Tellur und edlen Metallen ausgeführt werden kann, und dass sie weit einfacher und auch weniger kostspielig ist als die ältere. Mehrere Versuche, durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien und Kohle die edlen Metalle von dem Tellur zu trennen und dieses an ein Alkalimetall zu binden, haben bisher keine günstigen Resultate gegeben. Wenn man aber auf die oben angegebene Art gereinigte Schliche mit Aetznatronlösung bis zum Festwerden der Masse einkocht, aber nicht bis zum Schmelzen erhitzt, so geht ein grosser Theil des Tellurs an das Alkali über und kann in dieser Verbindung durch Wasser ausgezogen werden. Ein anderer Theil bleibt aber im Rückstande, und es ist dem Vf. bisher nicht gelungen, auch diesen in Lösung zu bringen. Sollte diese Schwierigkeit überwunden werden, was wohl zu erwarten ist, so würde dies zu einer auch auf der Hütte leicht ausführbaren Methode führen, wenigstens ein Rohtellur oder tellurhaltiges Material zu gewinnen, das in den Handel gebracht werden könnte. (Wien. Akad.-Bericht. 1872. 89.)

Theodor Petersen, Fünffach gewässertes *Natriummetasilicat*, $Na_2\Theta Si\Theta_2 + 5H_2\Theta$. Durch eine Mittheilung von **Zschiesche** erhielt Vf. wohlausgebildete Krystalle eines Natriumsilicates, welche aus einem, beim Verschmelzen der Rohätznatronlauge abgeschiedenen, rothen eisenoxydreichen Bodensatze erhalten wurden. Extrahirte man letzteren mit Wasser und Dampf und liess die erhaltene Lauge von 37°B. zum Absetzenlassen einige Zeit stehen, so pflegten die erwähnten Krystalle in reichlicher Menge und bis zu Zollgrösse an den Wänden der Gefässe anzuschiessen. Sie sind ungefärbt, fast wasserhell, werden indess an der Luft bald trübe durch Verwitterung. Beim gelinden Erwärmen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser; nach dem Verdampfen des Wassers und Glühen bleibt eine weisse voluminöse Masse, welche in Wasser leicht wieder auflöslich ist. Die Zusammensetzung dieses bis jetzt nicht bekannten Salzes entspricht der obigen Formel. Nach einer Messung von **Hessenberg** gehören die Krystalle dem monoklinischen Systeme an mit folgenden Grunddimensionen: Schiefer Axenwinkel 84° 10′, Axenverhältniss (Hauptaxe) Klinodiagonale: Orthodiagonale = 1,723771 : 1 : 1,4365492. (Ber. Chem. Ges. 5. 409.)

4. Organische Chemie.

G. Bouchardat, Einige neue *Derivate des Dulcits* (vgl. C.-Bl. 1872. 246): *Dichlorhydrin*, *Trichlorhydrin*, *Tetranitrin*, *Dibromhydrin*, *Dulcitanmonochlortetranitrin*, *Dulcitanmonochlorhydrin*. (Ber. Chem. Ges. 5. 433.)

C. Bulk, Ueber die *Sulphosäuren des Anilinblaues*. Die Schwefelsäure giebt mit Anilinblau, je nach der Intensität der Einwirkung, verschiedene Verbindungen, die sich, wie schon Hofmann und Kekulé angegeben haben, als Sulphosäuren des Triphenylrosanilins ansehen lassen: *Triphenylrosanilinmonosulphosäure* entsteht nach der Gleichung:

$$\Theta_{20}H_{16}(\Theta_6H_5)_3N_3 + H_2S\Theta_4 = \Theta_{20}H_{16}(\Theta_6H_5)_2(\Theta_6H_4S\Theta_3H)N_3 + H_2\Theta$$

und stellt in frisch gefälltem Zustande eine dunkelblaue voluminöse Masse dar, die auf dem Wasserbade zu prächtig metallglänzenden Körnern eintrocknet. Sie ist eine einbasische Säure, die mit Alkalien in Wasser lösliche, mit Erd- und Schwermetallen schwer lösliche Salze bildet. Das Natriumsalz ist in mehr oder weniger reinem Zustande schon längst unter dem Namen *Nicholson-* oder *Alkali-Blau* bekannt. Man erhält es vollkommen rein, wenn man die Triphenylrosanilinmonosulphosäure mit einer zur Sättigung nicht vollständig ausreichenden Menge Natronlauge digerirt, die Lösung abfiltrirt und eindampft. Unter dem Einflusse reducirender Agentien verwandelt sich die Triphenylrosanilinmonosulphos. leicht in das entsprechende *Leukanilin*. Man erhält dasselbe, wenn man das Natriumsalz mit einem Ueberschusse von Schwefelammonium zwei Stunden bei 100° digerirt. Aus alkalischer Lösung fällt Salzs. das Leukanilin als weissen flockigen Niederschlag, unlöslich in Wasser und Säuren, leicht löslich in Alkalien und Spiritus; durch Oxydationsmittel geht es leicht wieder in die frühere Verbindung über. — *Triphenylrosanilindisulphosäure* ist

wenig löslich in Wasser, unlöslich in saurer Flüssigkeit, bildet mit Alkalien schon in kaltem Wasser leicht lösliche Salze. Das Natriumsalz ist in der Praxis unter dem Namen *wasserlösliches Blei* bekannt. Die Salze dieser Verbindung unterscheiden sich von denen der Monosulphosäure durch grössere, von denen der höheren Sulphosäuren durch geringere Löslichkeit in Wasser. Die Salze der alkalischen Erden und Schwermetalle sind zumeist schwer lösliche blaue Niederschläge, die man aus dem Natriumsalze durch Zusatz eines entsprechenden löslichen Metallsalzes erhält. — *Triphenylrosanilintrisulphosäure* stellt einen in feinen Flocken ausfallenden Schlamm dar, löslich in Wasser und Alkohol, mit Alkalien leicht lösliche Salze bildend. — *Triphenylrosanilintetrasulphosäure* ist die höchste Sulphoverbindung, welche man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Anilinblau erzielen kann; löst sich im Wasser leicht mit blauer Farbe und trocknet auf dem Wasserbade zu einer metallglänzenden amorphen Masse ein; sie bildet mit Alkalien im Wasser leicht lösliche Salze, die sich in einem Ueberschusse des Alkalis mit braunrother Farbe lösen. Auch die Salze der Schwermetalle sind sämmtlich leicht löslich in Wasser; das Silbersalz zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung eines Silberspiegels. Die Formel des Bleisalzes ist $\Theta_{20}H_{16}(\Theta_6H_5)[\Theta_6H_3(S\Theta_3)_2Pb]_3N_3$. Die meisten Salze sind in Alkohol fast unlöslich und werden durch denselben aus der wässrigen Lösung gefällt. Seide zieht aus der alkalischen oder neutralen Lösung den Farbstoff nur schwierig, aus der angesäuerten Lösung ziemlich leicht an. — Das Leukanilin der Tetrasulphos. des Anilinblaues erhält man leicht, wenn man das Bleisalz mit einem Ueberschusse von Schwefelammonium 4 Stunden bei 100° digerirt. Das Leukanilin schliesst sich in den Löslichkeitsverhältnissen ganz der normalen Richtung an und kann durch Oxydationsmittel leicht in dieselbe übergeführt werden — *Sulphosäuren des Anilinviolets.* Die Einführung der Sulphogruppe in das *Mono-* und *Diphenylrosanilin* erfolgt etwas schwieriger als beim Blau, namentlich macht die Darstellung der Tetrasulphosäure einige Schwierigkeit, indem schon lange die Entwicklung von schwefliger Säure beginnt, bevor die ganze Menge des Farbstoffes in die Sulphoverbindung übergegangen ist. — *Sulphosäuren des Aethylphenylrosanilins.* Die Einführung einer Sulphogruppe in diese Base ist ungleich schwieriger wie beim Di- und Triphenylrosanilin zu bewerkstelligen. Gleichwohl gelang es, eine Substanz zu isoliren, die ihrem Verhalten nach als eine Monosulphosäure des Aethylphenylrosanilins anzusprechen ist. (Ber. Chem. Ges. **5.** 417.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Wilh. Pillitz, Zusammensetzung verschiedener *Getreidesorten.* Die Untersuchungen wurden nach der weiter unten unter der Rubrik „Analytische Chemie" beschriebenen Methode ausgeführt. Die Weizensorten sind englisches Product vom J. 1870; in Betreff der übrigen Körnerfrüchte vermag Vf. die bezügliche Auskunft nicht zu ertheilen. Was die Form anbelangt, in der die Getreide der Untersuchung unterworfen wurden, sind Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Mais und Reis in dem Zustande als Handelsproducte verwendet worden. Hirse und Buchweizen waren von den äusseren Hülsen befreit, Spelz und Dinkel waren total enthülst, also etwa wie ein Roggenkorn.

Getreidesorten	Feuchtigkeit	Stärke	Unlösliche Asche	Fett	Zellstoffe	Unlösliche Albuminate	Dextrin	Zucker	Lösl. Albuminate	Lösl. Asche	Extractivst.
Stammbaumweizen	12,75	64,58	1,00	1,61	2,71	9,65	1,53	1,39	0,29	0,71	3,59
Prinz Albert-Weizen	12,44	64,36	0,60	1,75	2,65	9,53	1,99	1,36	0,33	0,91	3,94
Broviks-reed-Weizen	12,27	61,27	0,53	1,56	4,16	11,29	4,60	0,93	0,84	1,42	0,71
Weiss. flandr. Sammtweizen	12,28	62,22	0,10	2,28	4,30	9,48	4,02	0,53	1,66	1,38	1,64
Rheinisch. Weizen von Cleve	12,35	63,10	0,20	1,78	3,86	9,56	1,62	0,51	1,38	1,44	3,27
Roggen	13,85	56,41	0,22	2,17	3,93	9,11	4,97	1,87	3,33	1,23	3,01
Gerste	13,88	54,07	1,07	2,66	7,76	12,43	1,70	2,43	1,77	1,26	1,50
Hafer	13,61	45,78	2,33	4,20	16,21	10,36	1,25	0,32	2,30	1,23	1,42
Mais	13,89	62,69	0,33	4,36	4,19	8,63	0,76	1,38	1,87	1,15	1,43
Reis	12,51	74,88	0,39	0,78	0,76	8,78	1,11	Spur	0,41	0,45	0,11
Hirse	12,90	60,22	0,56	4,17	3,73	14,11	1,12	0,45	1,18	1,03	0,45
Buchweizen	12,72	67,82	0,54	2,53	1,79	6,47	—	—	4,08	0,96	3,20
Dinkel	12,82	61,61	0,65	2,96	2,27	9,47	1,32	0,92	2,43	1,30	3,68
Spelz	13,10	61,72	0,52	2,53	2,92	9,03	2,12	1,06	2,27	1,39	2,59

(Ztschr. anal. Chem. **11.** 60.)

De Vrij, Das *Wintergrünöl* findet sich nach dem Vf. auch in zwei Javanischen Species von Gaultheria, *Gaultheria punctata* und *Gaultheria leucocarpa*, welche auf dem Gipfel verchiedener Vulcane in Masse vorkommen. Die frischen Blätter der ersteren liefern 0,012, die der letzteren dagegen 1,15 p. c. In beiden Pflanzen fand Vf. auch *Chinasäure*, deren Vorkommen die Verwandtschaft mit Vaccinium Myrtillus von vornherein wahrscheinlich machte. (Pharm. Journ. and Transact.; N. Jahrb. Pharm. **37.** 233.)

Bellini, *Wirkung der Quecksilberdoppelsalze* im Organismus. (Lo. Sperimentale 1871. 561; N. Jahrb. Pharm. **37.** 230.)

Meeres führt einen Fall an, wo eine einzige Application von *Quecksilbersublimat* als locales Aetzmittel bei einem neunjährigen Kinde zu schwerer Intoxication geführt hat. Es wurde auf dem Kopfe zur Beseitigung von Herpes tonsurans mit dem Pinsel alkoholische Sublimatlösung aufgetragen, in Folge dessen sich bald darauf heftige Schmerzen unter Blasenbildung und Anschwellung der Schädelhaube entwickelten, Diarrhöe und Uebelkeit traten auf und am folgenden Tage kam es zu Speichelfluss, Anschwellung der Parotis und Submaxillaris, Unruhe, Schlaflosigkeit, welche sich in den folgenden Tagen wie die stets vorhandene Neigung zum Erbrechen zwar besserten, doch trat am 5. Tage plötzlicher Tod durch Synkope ein. (N. Jahrb. Pharm. **37.** 231.)

F. Acetella, Aeusserliche Anwendung des *Chloralhydrats gegen syphilitische Geschwüre.* (Allg. med. Centr.-Ztg.; N. Jahrb. Pharm. **37.** 231.)

Nunneley, Wirkung von *Aethylbromür* und *Methylbromür* als Anästhetica. (N. Jahrb. Pharm. **37.** 231.)

Pander, *Verhalten des Brucins, Emetins* und *Physostigmins im Organismus.* Mit Hülfe des bekannten Dragendorff'schen Abscheidungsverfahrens erhielt Vf. folgende Resultate: Sowohl innerlich als auch subcutan beigebracht, lässt sich das Brucin in allen Organen und selbst in den Embryonen nachweisen; am meisten ist in der Leber vorhanden, so dass es den Anschein hat, als werde das Alkaloid in der Leber zurückgehalten. Das Brucin wird wenigstens theilweise aus dem Organismus durch die Nieren ausgeschieden. Obgleich in dem in der Blase gefundenen Harne kein Brucin zu ermitteln war, so gaben die Nieren so deutliche Reactionen, dass der Annahme dieses Ausscheidungsweges nichts entgegensteht. Ein Fäulnissprocess von drei Monate langer Dauer übt keinen Einfluss auf das Brucin aus. — Das Verhalten des Emetins im Organismus stellte sich folgendermassen: Das Emetin lässt sich in allen Organen, am besten in dem Magen, in der Leber und in dem Blute nachweisen. Das Emetin wird wenigstens theilweise aus dem Organismus durch die Nieren ausgeschieden. In dem 2 mal 24 Stunden nach der Beibringung des Alkaloides gelassenen Harne sind noch Spuren desselben enthalten. Der Fäulnissprocess wirkt auf das Emetin zersetzend ein. Der Nachweis des Emetins in den Organen mit demselben vergifteter Katzen gelingt bei einer Dosis von 0,1 Grm. des Alkaloides, ja sogar schon bei 0,05 Grm. gaben einige Organe die Emetinreaction. — Vom Physostigmin giebt Vf. Folgendes an: Sobald das Physostigmin einmal in das Blut gelangt ist, scheint es dasselbe sehr rasch wieder zu verlassen; einerseits geht es in den Speichel über, um mit demselben theils entfernt, theils verschluckt zu werden, andererseits wird es von der sich aus dem Blute constituirenden Galle aufgenommen und erreicht auf diese Weise durch den Gallengang den Darm. Obgleich sowohl in dem Harne als auch in den Nieren durch Jodkalium eine Trübung erzielt wurde, so lässt sich dennoch mit Sicherheit die Behauptung aufstellen, dass das Alkaloid durch die Nieren ausgeschieden wird, da die Rückstände des Harns und der Nieren keine Myose herbeiführten. Dagegen ist erwiesen: 1. die Ausscheidung des Physostigmins durch den Speichel, indess muss es dahingestellt bleiben, ob nicht ein Theil des Alkaloides in dem Organismus verbrannt wird und die Oxydationsproducte aus dem Körper entfernt werden. 2. Dass sich das Physostigmin in dem Blute, der Leber, dem Magen und dem Dünndarme nachweisen lässt und zwar durch die physiologische Reaction. 3. Dass die Fäulniss nicht ohne Einfluss auf das Alkaloid ist, da es in 100 C.-C. Blut, die mit 2 Mgrm. Physostigmin versetzt, 3 Monate gestanden hatten, nicht mehr nachgewiesen werden konnte. (Beiträge zu dem gerichtlich chemischen Nachweise des Brucins, Emetins und Physostigmins in thierischen Flüssigkeiten und Geweben, Dorpat 1871; N. Jahrb. Pharm **37.** 217.)

7. Analytische Chemie.

Allgemeines, Apparate.

S. Rákóczy, *Löthrohrgebläse mit Alkoholdampfspeisung.* Im Vergleiche zu den in der Praxis so vielfach angewendeten Gas-, comprim. Luft- etc. Löthrohrgebläsen zeichnet sich das Alkohol-Löthrohrgebläse besonders durch seine Einfachheit aus. Es besteht dasselbe aus einer cylindrischen Blechkanne mit Deckel und aus einer an der oberen Hälfte der Kanne seitlich angebrachten Röhre, mit welcher die Löthrohrspitze mittels Schraubengewindes dicht verbunden ist; ebenso kann der Deckel auf die Kanne dicht und fest ange-

schraubt werden. Letztere ist mittels eines Armes und einer Pressschraube an einem Stativ befestigt und längs demselben verschiebbar. Vor dem Gebrauche des Apparates wird die Kanne mit Alkohol, je nach Bedarf, gefüllt und durch Anschrauben des Deckels luftdicht geschlossen. Unterhalb der Kanne wird dann eine Spirituslampe angezündet, zufolge dessen die Alkoholdämpfe sich in dem oberen Raume der Kanne spannen und in starkem Strome durch die Löthrohrspitze austreten. Der Strom ist natürlich, so lange Alkohol vorhanden, continuirlich, und da er auch brennbare Theile enthält, wirkt der Strom auf eine in denselben gebrachte Feuerquelle auch hitzesteigernd ein. Aus demselben Grunde genügt es, den Strom blos anzuzünden und die Feuerquelle kann gänzlich entfernt werden, ohne dass das Brennen der austretenden Gase aufhören würde. (Berg- u. Hüttenm.-Ztg. **31**. 213.)

J. **Landauer**, Ueber die Anwendung der *Schwefelwasserstoffreactionen* bei Untersuchungen auf trocknem Wege. Mischt man eine Metallverbindung mit gepulvertem unterschwefligs. Natron und setzt das Gemisch auf einer Boraxperle der inneren Löthrohrflamme aus, so treten die Schwefelwasserstoffreactionen deutlich hervor. Diese Methode hat indess den Uebelstand, dass leichtflüchtige Substanzen, wie Arsen- und Quecksilber-Verbindungen, nur unter Berücksichtigung besonderer Vorsichtsmassregeln Reactionen geben und dass die Färbung, welche der Perle durch die Heparbildung mitgetheilt wird, leicht zu Irrthümern Veranlassung giebt. Es ist deshalb besser, die zu untersuchende gepulverte Substanz mit dem genannten Reagens in einem Probirgläschen zu erhitzen. Dieses einfachere Verfahren bewährt sich vortrefflich, indem nach Zersetzung des unterschwefligs. Natrons, welche an dem auftretenden Schwefelwasserstoffgeruche leicht zu erkennen ist, die Schmelzen die charakteristischen Sulphidfärbungen in deutlichster Weise annehmen. Da das unterschwefligs. Natron viel Krystallwasser enthält, muss entweder dieses dem Reagens vor dem Gebrauche entzogen werden oder man muss die Probirgläschen, um das Springen derselben durch das zurücklaufende Wasser zu verhüten, horizontal halten, in welchem Falle es rathsam ist, die Gläschen durch Baumwolle zu schliessen. In der folgenden Tabelle sind die Sulphidreactionen mit deren Verhalten zu Borax auf Platindraht zusammengestellt:

Metalloxyde	Verhalten zu $Na_2S_2O_3$	Verhalten zu Borax auf Platindraht. (In der kalten Perle)	
		Im Oxydationsfeuer	Im Reductionsfeuer
Antimonoxyd	roth	farblos	grau bis farblos
Arsenige Säure	gelb	0	0
Bleioxyd	schwarz	farblos	grau bis farblos
Chromoxyd	grün ($Cr(HO)_3$)	gelblichgrün	smaragdgrün
Eisenoxyd	schwarz	gelb	bouteillengrün
Goldoxyd	schwarz	wird ohne sich aufzulös. reducirt	wird ohne sich aufzulösen reducirt
Cadmiumoxyd	gelb	farblos	grau bis farblos
Kobaltoxydul	schwarz	blau	blau
Kupferoxydul	schwarz	blau	braunroth (trübe)
Manganoxyd	hellgrün (Mn_2OS)	violet	farblos
Molybdänsäure	braun	farblos	braun
Nickeloxydul	schwarz	rothbraun	grau bis farblos
Platinoxyd	schwarz	wird ohne sich aufzulös. reducirt	wird ohne sich aufzulösen reducirt
Quecksilberoxyd	schwarz	0	0
Silberoxyd	schwarz	farblos	grau bis farblos
Uranoxyd	schwarz	gelb	bouteillengrün
Wismuthoxyd	schwarz	farblos	grau bis farblos
Zinkoxyd	weiss	farblos	grau bis farblos
Zinnoxyd	braun	farblos	farblos.

(Ber. Chem. Ges. **5**. 406.)

Analye anorganischer Verbindungen.

Bestimmung des *Kupfers* und einiger anderer Metalle (*Nickel* und *Kobalt*) auf elektrolytischem Wege; mitgetheilt von der Mansfeld'schen Ober-Berg- und Hütten-Direction in Eisleben. In dieser Abhandlung wird eine ausführliche Beschreibung derjenigen analytischen Methode gegeben, welche in dem Eislebener Laboratorium bereits in ausgedehnter

Weise im Gebrauche ist. Es ist zu hoffen, dass fortgesetzte Versuche den elektrolytischen Weg für die quantitative chemische Analyse immer mehr ebnen und Veranlassung zur genauen und directen Bestimmung von Metallen geben werden, die bisher aus ihren Verbindungen nur mit Mühe und nach complicirten Methoden, oft mit ungenügender Schärfe zu trennen waren. Was die Leistungsfähigkeit der Methode betrifft, so wird berechnet, dass man mit 12 Batterien à 3 Elemente täglich 24 Erz- oder Schieferproben beendigen kann. Wirklich ausgeführt sind in dem genannten Laboratorium im Jahre 1870 mit obigen Batterien 6723 Analysen und dazu noch mit grösseren Batterien 2466, also im Ganzen 9189 Kupferproben. Im Jahre 1871 erhöht sich die Anzahl der mit den grossen Batterien auszuführenden Proben wahrscheinlich noch um ca. 500 Stück. Im ersten Semester 1870 waren 4, im zweiten 3 Personen beim Probiren beschäftigt. (Zeitschr. anal. Chem. **11.** 1.)

Almén, *Nachweis der Blausäure.* Vf. theilt im Anschlusse an seine frühere Mittheilung über denselben Gegenstand (C.-Bl. 1871. 797) eine grosse Anzahl von Versuchen darüber mit, ob und in wie weit bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ferro- und Ferridcyanverbindungen diese letzteren während chemischer Operationen sich zersetzen und Blausäure abgeben. Die Resultate der Untersuchungen sind folgende: Gelbes Blutlaugensalz in Lösung zersetzt sich und giebt Blausäure schon bei gewöhnlicher Temperatur ab, reichlicher und schneller, wenn die Flüssigkeit etwas Säure oder saures weinsaures Kali enthält; dasselbe findet beim Erwärmen Statt. Berliner Blau in Flüssigkeit vertheilt, zersetzt sich dagegen bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber beim Erwärmen auf 40—50°. Zusatz von neutralem weins. Kali oder kohlens. Kalk, welcher zur Bindung aller übrigen freien Säuren vorgeschlagen ist, mindert zwar die Zersetzung, aber verhindert sie doch nicht. Befindet sich somit Ferrocyankalium in einer zu untersuchenden Flüssigkeit, so muss dieses stets vorher durch Eisensesquichlorid ausgefällt werden, und wenn man die Destillationsmethode anwenden will, so muss der Niederschlag durch Filtriren vollständig abgeschieden werden. Da letzteres in manchen Fällen nicht wohl möglich erscheint, ist es nach Almén besser, nach dem Zusatze von Eisenchloridlösung bei gewöhnlicher Temperatur einen Luftstrom durch die Flüssigkeit und danach durch schwache Natronlauge, welche die Blausäure absorbirt, zu leiten. Wegen der Leichtigkeit, mit der sich gelbes Blutlaugensalz zersetzt, kann bei Auffinden desselben neben Blausäure niemals der Schluss gezogen werden, dass eine Blausäurevergiftung vorliege. Dass auch im Magen während des Lebens und nach dem Tode Zersetzung des Blutlaugensalzes stattfindet, fand A. bei Thierversuchen, indem er im Mageninhalte von Kaninchen, denen er die gedachte Verbindung eingegeben hatte, den Nachweis von Blausäure zu führen im Stande war. (Upsala, Läkareförenings Förhandl. VI. 337; N. Jahrb. Pharm. **37.** 220.)

Analyse organischer Verbindungen.

Allgemeines.

Wilhelm Pillitz, Beitrag zur *Analyse der Getreidesorten und deren Mehle.* Vf. giebt zuerst einen historischen Ueberblick über die von verschiedenen Forschern über die Analyse der Getreidesorten bis jetzt erhaltenen Resultate und bespricht dabei die dazu gebräuchlichen Methoden der Untersuchungen. Sodann erörtert er das Princip seiner Bestimmungen, welches im Wesentlichen folgendes ist: Wenn man Stärke oder fein gemahlenes Getreide mit äusserst schwach angesäuertem Wasser, einer höheren Temperatur und einem erhöhten Drucke aussetzt, so geht alle Stärke in Zucker über und es restiren die Zellstoffe und Hülsen, die bei der Procedur blos in einem ganz geringen Maasse angegriffen werden. Letzteres wurde durch besondere Untersuchungen festgestellt. (Die Anwesenheit von Zucker in den Getreidesamen wird von Mulder, Horsford u. A. bestritten. Dem gegenüber steht aber die Thatsache, dass, wenn man ein Mehl, sei es Roggen oder Weizen, blos einige Minuten mit Wasser schüttelt, sodann filtrirt, in dem wasserhellen Filtrate die Reduction der Fehling'schen Kupferlösung, sowie der Knapp'schen alkalischen Cyanquecksilberlösung direct nachgewiesen werden kann. Concentrirt man das neutral reagirende Filtrat des Mehles und filtrirt von den ausgeschiedenen Eiweissflocken ab, so tritt nach einiger Zeit schon in der Kälte die Reduction der Fehling'schen Lösung mit dieser concentrirteren Flüssigkeit ein. Vf. nahm daher keinen Anstand diesen Körper zu bestimmen und als Zucker in seinen Analysen anzuführen.) Ueber die Veränderung der übrigen Bestandtheile des Mehles bei Behandlung mit saurem Wasser in zugeschmolzenen Röhren führt Vf. Folgendes an. Wenn Eiweiss frisch gefällt, coagulirt, oder der Auswaschungsrückstand des Mehles (Kleber) der genannten Behandlungsweise ausgesetzt wird, so geht ein grosser Theil derselben in Lösung, denn von dem ungelöst gebliebenen abfiltrirt, erzeugt verdünnte Salpetersäure in dem vollkommen klaren Filtrate eine Fällung, die im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist. Ebenso giebt eine Sublimatlösung weisse voluminöse Niederschläge. Durch Kochen coagulirt das gelöste Eiweiss nicht. Dextrin geht bei der Behandlungsweise in Zucker über, ebenso ein ganz geringer Theil der Cellulose. Mulder warnt deshalb vor der Behandlung der Getreidearten mit Säuren, behufs der Zellstoff-Be-

stimmung. Hieraus geht hervor, dass durch die Umwandlung des Dextrins und der Cellulose in Zucker und durch die im Getreide vorhandene Zuckermenge die Stärkebestimmungen stets zu hoch ausfallen müssen, wenn den Fehlerquellen nicht Rechnung getragen wird. Dextrin und Zucker werden am einfachsten durch die wässrige Extraction aus dem Getreide entfernt, bevor dasselbe behufs der Stärkebestimmung in Röhren eingeschlossen wird. Der Gang der Analyse war folgender: Die *Feuchtigkeit* wurde durch Trocknen bei 100°, die *Albuminate* nach der Pelouze'schen Modification des Will-Varentrapp'schen Verfahrens und durch Multiplication der gefundenen Stickstoffmenge mit 15,5 bestimmt. Die *Fett*bestimmung geschah nach Wagner (C.-Bl. 1871. 622.) Um die *Stärke* zu bestimmen, wurde das Mehl zunächst mit Wasser vollständig extrahirt. Dies geschah unter Anwendung der Real'schen Presse, indem man auf ein cylindrisches Gefäss von etwa 500 C.-C. Inhalt ein $7^1/_2$ Fuss langes Rohr aufsetzte und, nachdem das Mehl auf eine passende Unterlage in das Gefäss gebracht worden war, das Ganze mit Wasser füllte. In 14 Stunden konnte auf diese Weise unter Anwendung von 8—10 Grm. Mehl etwa 1 Ltr. Flüssigkeit abgepresst werden. Der extrahirte Mehlkuchen wurde dann im Vacuum neben Schwefels. getrocknet, fein zerrieben und dann eine abgewogene Quantität desselben mit saurem Wasser (3—3,5 C.-C. verdünnte Schwefelsäure von 1,160 spec. Gewicht auf 1000 C.-C. Wasser) in zugeschmolzenem Rohre bei 140—145° C. 8 Stunden lang im Paraffinbade digerirt. Nach dem Trocknen filtrirte man die suspendirte Cellulose auf ein getrocknetes und gewogenes Filter und titrirte das Filtrat mit der Fehling'schen Lösung. Um das *Dextrin* zu bestimmen, wurde eine andere Portion Mehl mit saurem Wasser direct im Paraffinbade behandelt. Das hierbei erzielte Resultat giebt die Menge Stärke plus Dextrin plus Zucker an. Hiervon die Stärke abgezogen giebt Dextrin plus Zucker und hiervon endlich die im wässrigen Extracte bestimmte Zuckermenge (s. u.) subtrahirt, lässt die Menge des Dextrins restiren. Die *Zellstoffe*, welche auf dem Filter gesammelt waren, wurden zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen, so lange das Ablaufende noch trübe und gefärbt erscheint, schliesslich mit Aether gewaschen, bei 100° getrocknet und im verschlossenen Röhrchen gewogen. Die so erhaltene Cellulose ist zwar keineswegs so schön weiss wie die nach dem Schulze'schen oder Oudemans'schen Verfahren erhaltene, sie reagirt jedoch blos schwach auf Stickstoff. In dem *wässrigen Extracte* wurde durch Eindampfen die Trockensubstanz und durch Einäschern die löslichen Mineralbestandtheile bestimmt. Zur *Zuckerbestimmung* dampfte man einen Theil des Extractes bis fast zur Trockne ein, löste in Wasser, filtrirte und titrirte mit Fehling'scher Lösung; endlich wurde ein anderer Theil des Extractes zur Trockne gebracht und mit Natronkalk verbrannt, wonach durch Multiplication der erhaltenen Stickstoffmenge mit 15,5 die löslichen Eiweissstoffe erhalten wurden. Zieht man die Summe der im wässrigen Extracte direct bestimmten Mengen von Asche, Zucker und Eiweiss plus dem, wie oben, im Mehle bestimmten Dextrin von der Trockensubstanz des wässrigen Extractes ab, so erhält man die Menge der nicht näher bestimmbaren Extractivstoffe. Ferner ergiebt sich durch Subtraction der löslichen Albuminate von dem Gesammtalbumin die Menge der unlöslichen Eiweissstoffe, und endlich wurde durch Subtraction der im wässrigen Bestandtheile enthaltenen Mineralbestandtheile von der direct bestimmten Gesammtasche die Menge der unlöslichen Aschenbestandtheile erhalten. Nach dieser Methode hat Vf. Analysen verschiedener Getreidesorten ausgeführt, deren Resultate oben auf S. 436 verzeichnet sind. (Zeitschr. anal. Chem. **11**. 46.)

Nachweisung, Trennung und Bestimmung einzelner Körper.

Kuijper, Zum gerichtlich-chemischen *Nachweise von Alkohol*. Vf. hat in dem Magen einer im Wasser gefundenen weiblichen Leiche, bei welcher es sich darum handelte, nachzuweisen, ob die Ertrunkene vorher Branntwein genossen hatte, durch Destillation nach Neutralisation des Magensaftes mit kohlens. Natron Alkohol, dessen Geruch übrigens auch bei der Leichenöffnung schon erkannt wurde, nachgewiesen und dessen Menge durch Feststellung des spec. Gewichtes zu 22 Grm. ermittelt; doch scheint beim Herausziehen der Leiche, da sich im Magen Blätter von Wasserpflanzen befanden, Flüssigkeit aus dem Magen verloren gegangen zu sein. Auch das Gehirn roch 68 Stunden nach dem Tode noch schwach nach Alkohol und lieferte bei der Destillation 2,758 Grm. Alkohol (ebenfalls pyknometrisch bestimmt); das erste Destillat enthielt Alkohol, obschon es specifisch schwerer war als Wasser. Vf. glaubt, dass dadurch die Angaben über Aufnahme beträchtlicher Alkoholmengen durch das Gehirn eine Bestätigung erhalten. (Nederl. Tydschr. voor de Geeneskd.; N. Jahrb. Pharm. **37**. 220.)

Pander, Nachweis von *Brucin, Emetin und Physostigmin*. Vf. hat unter Dragendorff's Leitung eine Reihe von Versuchen über die genannten Alkaloide angestellt, die er in seiner Inauguraldissertation veröffentlicht. Was zunächst die Identitätsreactionen anlangt, so erkannte Vf. als die empfindlichste für das Brucin die von Dragendorff modificirte Salpetersäureprobe, indem noch bei $^1/_{50}$ Mgrm. Brucin, in Schwefels. gelöst, auf einem Uhrgläschen durch ein von den Wänden des letzteren langsam hinzufliessendes Tröpfchen Salpetersäure zuerst Rosafärbung, dann Orange und zuletzt Gelb auftritt; die aus letzterem durch Zusatz

von Zinnchlorür oder Schwefelammonium resultirende Rothviolettfärbung tritt erst bei $^1/_{10}$ Mgrm. ein. Unter den Alkaloidreagentien fand Vf. Jodjodkalium und Kaliumwismuthjodid als die empfindlichsten, indem ersteres bei 50,000facher Verdünnung kermesfarbigen, letzterer bei 5000-facher orangerothen Niederschlag erzeugt. Anwesenheit von Strychnin beeinträchtigt die Salpetersäure- Schwefelsäure-Reaction nicht, wie auch das Brucin dabei die Otto'sche Probe nicht modificirt. Coffeïn stört den Nachweis des Brucins nicht, wohl aber Brucin die Chlorreaction des Coffeïns — Für Emetin ist nach dem Vf molybdänsäurehaltige Schwefels. das empfindlichste Reagens, das noch bei $^1/_{100}$ Mgrm. eine bald in Grün übergehende Röthung bedingt und selbst bei $^1/_{150}$ Mgrm. noch einen röthlichen Schimmer giebt. Reine conc. Schwefels. bewirkt noch bei $^1/_{150}$ Mgrm. Emetin bräunliche, ins Grüne spielende Färbung, salpetersäurehaltige Schwefels. noch bei $^1/_{100}$ Mgrm. grüngelbe Färbung. Als Alkaloidreagentien sind Kaliumwismuthjodid, Kaliumcadmiumjodid, Jodjodkalium, Pikrinsäure und Phosphormolybdänsäure gleich empfindlich, indem sie noch $^1/_{50}$ Mgrm. in 25,000facher Verdünnung anzeigen. Brucin stört die Reaction mit molybdänsäurehaltiger Schwefels., wenn es in 10fach grösserer Menge vorhanden ist, während Emetin die Identitätsreactionen des Brucins und Strychnins nicht stört, Coffeïn ist neben Emetin nur nachzuweisen, wenn es im Ueberschusse vorhanden ist, hindert dagegen die Emetinreaction nicht. — Für Physostigmin ist nach Dragendorff das Verhalten gegen Bromwasser am meisten charakteristisch, indem letzteres in einer Auflösung von Physostigminsulphat noch bei 10000facher Verdünnung eine rothbraune Färbung bedingt, womit $^1/_{20}$ Mgrm. des Alkaloids nachweisbar ist. Chlorkalk giebt bei $^1/_2$—1 Mgrm. Physostigmin noch röthliche Färbung, doch erst nach einigen Minuten. Kaliumwismuthjodid und Phosphormolybdäns. fallen bei 25.000facher, Kaliumquecksilberjodid bei 5000 und Goldchlorid bei 2000facher Verdünnung. Die verengende Wirkung auf die Pupille trat in Pander's Versuchen bei Hunden erst mit $^1/_{100}$ (nicht nach $^1/_{2000}$ Mgrm., wie Vée und Leven angegeben) ein. (Beiträge zu dem gerichtlich chemischen Nachweis des Brucins, Emetins u. Physostigmins in thierischen Flüssigkeiten und Geweben. Dorpat. 1871; N. Jahrb. Pharm. **37.** 216.)

Blas, Nachweis von *Pikrotoxin im Bier*. Man verdunstet etwa 6 Liter des zu prüfenden Bieres, behufs Verflüchtigung des Weingeistes und zur Concentration der Flüssigkeit, übersättigt den Rückstand nach dem Erkalten mit Soda und schüttelt ihn zweimal mit $^1/_{10}$ seines Vol. Aether aus, wodurch das Hopfenbitter oder andere Bitterstoffe, nicht aber das aus alkalischer Lösung nicht in den Aether übergehende Pikrotoxin, entfernt werden, macht dann nach Entfernung des Aethers den Bierrückstand sauer und schüttelt nun wiederholt mit neuen Mengen Aether, der jetzt das Pikrotoxin aufnimmt und dasselbe beim Verdunsten als stark bitter schmeckende Masse hinterlässt. Der Rückstand, der nur, wenn er bitter schmeckt, untersucht zu werden braucht, wird im Wasserbade getrocknet und in verdünntem, mit einigen Tropfen Essigs. angesäuertem Weingeist aufgenommen und die filtrirte Lösung theils auf Uhr-, theils auf Objectsgläsern verdunstet. Erhält man so keine charakteristischen Krystalle, so wird das Verfahren mit Alkohol von anderer Stärke ohne Essigs. wiederholt, was meist zum Ziele führt, während man sonst nach dem Vorschlage von Depaire wieder in Weingeist auflöst, Wasser und etwas Schwefels. hinzusetzt, im Wasserbade den Alkohol verjagt, filtrirt und mit Aether ausschüttelt, der das Pikrotoxin im reinsten Zustande hinterlässt. Die Pikrotoxinkrystalle sind mikroskopisch daran zu erkennen, dass sie einem Fächer ähnlich sind, dessen Strahlen nach dem Ende zu meist etwas getheilt sind; bisweilen gleichen sie auch einer Weizengarbe. Als weitere Erkennungsmerkmale dienen die Schwerlöslichkeit in Wasser und selbst in Aether, die Leichtlöslichkeit in Weingeist, die Bitterkeit und insbesondere die physiologische Reaction auf Fische. Die chemischen Identitätsreactionen hält Vf. sämmtlich für nichtcharakteristisch. Zur physiologischen Reaction, wie sie zuerst von Depaire vorgeschlagen wurde, setzt man 2 Fische von etwa 200 Grm. Gewicht in 2 mit etwa 2 Ltr. Wasser gefüllte Gefässe und schüttet in das eine die Lösung des zu prüfenden Rückstandes, welchen man durch Aufnahme in Weingeist und Kochen mit Wasser bis zur Verjagung des Alkohols erhalten hat, wonach, wenn derselbe Pikrotoxin enthält, der Fisch nach kurzer Zeit sich auf den Rücken legt und stirbt. Lupulin, welches aus alkalischer, neutraler und saurer Lösung in Aether übergeht, aber sehr viel Aether bedarf, so dass es durch Schütteln der alkalischen Lösung mit Aether nicht völlig beseitigt wird, wirkt auf Fische nicht giftig und kann eine Abkochung von 1—2 Grm. Hopfen dem Wasser, worin der Fisch schwimmt, hinzugesetzt werden, ohne dass dieser afficirt wird. Von Kokkelskörnern ist mindestens die Abkochung von 2 Grm. entsprechend 0,01 Grm. Pikrotoxin erforderlich, um einen Fisch von 200—300 Grm. Schwere in 10 St. zu tödten. Da zu einem Liter Süssbier höchstens die Abkochung von $^1/_2$ Grm. Kokkelskörnern = $2^1/_2$ Mgrm. Pikrotoxin gesetzt werden kann, um ein Bier von erträglicher Bitterkeit herzustellen, müssen mindestens 4 Ltr., besser, da das Bier in der Regel nicht seine ganze Bitterkeit dem Pikrotoxin verdankt, 6 Ltr. angewendet werden, wenn die physiologische Probe Erfolg haben soll. Behält das Bier nach Ausschütteln mit Aether in saurem und alkalischem Zustande noch beträchtlich bitteren Geschmack, so begründet dies Verdacht auf *Salicin*, *Quassiin* oder *Menyanthin*, die weder aus sauren noch alkalischen Lösungen von Aether

aufgenommen werden und zu deren Nachweis man zuerst mit Bleiessig ausfällt, das mittels Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat mit Gerbsäure versetzt, den entstehenden, die Bitterstoffe einschliessenden Niederschlag mit Weingeist und Bleioxydhydrat erwärmt und nach beendeter Zersetzung filtrirt, worauf an dem Filtrate Specialreactionen ausgeführt werden können. Einfacher als des Vfs. Verfahren erscheint ein von **Depaire** in einem Berichte an die belgische Akademie über die Arbeit von Blas vorgeschlagenes, wonach man das verdächtige Bier, ohne es zu concentriren, mit Kochsalz (360 Grm. per Liter) versetzt und schüttelt, die dadurch gefällten Extractivstoffe und resinösen Materien abfiltrirt, das Filtrat durch 2maliges Schütteln mit Aether, von welchem die schwere salzhaltige Flüssigkeit weniger zurückhält als das reine Bier, erschöpft, den Verdunstungsrückstand des Aethers in Weingeist löst, die Lösung mit etwa 15 C.-C. Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, dann ½ Stunde im Wasserbade erhitzt, nach dem Erkalten filtrirt, nun mit Aether ausschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und den etwa gebliebenen bitteren krystallinischen Rückstand nöthigenfalls noch einmal aus Weingeist umkrystallisirt. Diese Methode giebt nach Blas zwar bessere Resultate als die Köhler'sche, welche grosse Verluste in den Bleiniederschlägen und der angewendeten Thierkohle nach sich zieht; giebt auch das Pikrotoxin am reinsten, eignet sich aber nicht, wenn auch auf andere Bitterstoffe und Alkaloide Rücksicht genommen werden soll und ist wegen der schweren Filtrirbarkeit der viscösen Bierkochsalzlösung viel mehr zeitraubend als die in einigen Stunden ausführbaren Methoden von Blas. (Journ. de Chim. méd. **6.** 396. 452; Neues Jahrbuch Pharm. **37.** 218.)

Hager, Prüfung *roher Carbolsäure.* 3 C.-C. von einer Mischung aus gleichen Raumtheilen Aetzkalilauge von 1,34 spec. Gew. und 95 p. c. Alkohol wurden in einen graduirten Cylinder gebracht, dazu 5 C.-C. der zu probirenden rohen Carbols. gegeben und heftig durchgeschüttelt, dann 5 C.-C. Petroleumbenzin aufgegossen und wieder durchgeschüttelt. Die Anzahl der C.-C., um die sich nach dem Absetzen die untere Schicht vermehrt hat, giebt das Volumen der in 5 C.-C. enthaltenen Rohphenole, welches sich leicht auf Procente berechnen lässt. (D. Ind. Z. 1872. 218.)

W. Fr. Gintl hat das sogen. *Diamant-Fuchsin* zur Untersuchung erhalten, welches mit gewöhnlichem krystallisirten Rohzucker verfälscht war. Im Aussehen war es von dem echten Fuchsin nicht zu unterscheiden. Behufs der Untersuchung wurde eine abgewogene Menge der Substanz in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Pikrinsäurelösung versetzt und so die Hauptmasse des Rosanilins als pikrins. Verbindung gefällt. Das klare vom Pikrinsäure-Ueberschusse gelb gefärbte Filtrat wurde nunmehr mit basisch essigs. Bleioxyd gefällt, die Lösung auf 110° erwärmt, filtrirt und das Filtrat der polarimetrischen Zuckerbestimmung unterworfen. Es fanden sich auf diesem Wege in einer Sorte Fuchsin 15 p. c. Zucker, in einer zweiten 24,2, in einer dritten sogar 82,13 p c. an Zucker. Vf. vermuthet, dass bei der Darstellung dieses modernen Artikels der Zucker mit einer gesättigten Lösung von Fuchsin in starkem Weingeiste befeuchtet und dann getrocknet worden ist; denn nur so wäre es zu erklären, dass die einzelnen Kryställchen einen gleich prächtig grünen Metallglanz zeigen, wie solcher den Fuchsinkrystallen zukommt. — Um die Verfälschung leicht zu erkennen, breitet man das zu prüfende Fuchsin auf einer weissen Unterlage an einem tageshellen Orte; besser noch im Sonnenlichte aus und mustert mittels einer gewöhnlichen Loupe die einzelnen Kryställchen durch. Reines Fuchsin wird hierbei nur die bekannten spiessigen Krystalle oder deren Fragmente erkennen lassen, welche selbst im auffallenden Sonnenlichte nur an den Kanten roth durchscheinen; ein mit Zucker verfälschtes dagegen wird ausser diesen chrakteristischen Fuchsinkrystallen mehr oder weniger körnige Krystalle zeigen, welche meist vollkommen, entweder mit granatrother oder sogar nur schwach amethystrother Farbe durchscheinen, oder man findet, wie Vf. dies bei dem 82,13 p. c. Zucker enthaltenden Fuchsin zu sehen Gelegenheit hatte, überhaupt nur solche roth durchscheinende Fragmente. Beim Erhitzen eines solchen verdächtigen Fragmentes auf einer Messerspitze lässt sich leicht der Caramolgeruch wahrnehmen. (Der „Techniker“ 1872. Nr. 14.)

8. Technische Chemie.

Valentin Stenger, Darstellung von *Glasschmelzhäfen.* (Deutsche Industrie-Ztg. 1872. 244.)

Brückner's *rotirender Röstofen.* Dieser Ofen wird zu Georgetown in Colorado zum chlorirenden Rösten für die Fässeramalgamation angewendet und ist auch für den Kleinbetrieb geeignet, während der Stetefeldt'sche Ofen nur grosse Productionen zulässt. Der Röstraum besteht aus einem eisernen Cylinder von Kesselblech, mit feuerfesten Steinen ausgefüttert, 11—12 F. lang und von 5—6 F. Durchmesser. Der Cylinder ruht auf Rollen und wird durch ein Getriebe in Rotation versetzt. Auf der einen Seite communicirt der Cylinder mit dem Feuerungsraume, auf der anderen entweicht die Flamme in den Schornstein. Durch den Cylinder hindurch geht theilweise eine Scheidewand von Eisen mit feuer-

festem Material überkleidet. Dieselbe liegt im Winkel von 10—15° geneigt gegen die Längsachse des Cylinders, so dass sie beim Rotiren desselben ein stetes Hin- und Hergehen des Röstgutes von einem Ende zum anderen bewirkt, wodurch gleichzeitig die Masse innig gemengt wird. Eine Charge besteht aus 3—4000 Pfd. Erz mit 6—10 p. c. Salz, der Cylinder rotirt 1—2 Mal in 1 Min. Die Röstkosten, weit geringer als in Flammöfen, betragen etwa 6—7 Doll. per Ton. (B.- u. Hüttenm.-Z. **31.** 213.)

Th. Scheerer, Darstellung von *Stabeisen aus phosphorhaltigem Roheisen.* Diese bereits im Jahrgange 1871. 376 erwähnte Methode beruht nach der Patentbeschreibung im Wesentlichen auf der Anwendung eines Gemisches von Chlorcalcium und Chlornatrium, die zu etwa gleichen Theilen zusammengeschmolzen werden. Chlorcalcium für sich würde nicht allein weniger wirksam, sondern natürlich obenein auch theurer sein, während Chlornatrium für sich (wegen seiner zu leichten Flüchtigkeit im Puddelofen), wie Versuche ergeben haben, ganz ohne dephosphorirende Wirkung ist. Die Gegenwart anderer Chlormetalle in dem dephosphorirenden Zuschlage, wie namentlich Chlormangan, Chloreisen, Chlormagnesium wirkt schädlich, sobald dieselben in so beträchtlicher Menge vorhanden sind, dass dadurch die Zersetzbarkeit und Flüchtigkeit des Zuschlages in zweckwidriger Weise gesteigert werden. Nur durch ein grösseres Uebermaass von Chlorcalcium werden ihnen diese schädlichen Eigenschaften benommen. Es kommt darauf an, den dephosphorirenden Zuschlag in möglichst vielfache Berührung und innige Mengung mit dem im Puddelofen eingeschmolzenen Roheisen zu bringen. Dies kann entweder durch allmälige Einbringung und Einrührung des Zuschlages (in wasserdichte Patronen von ca. 2 Pfd. Inhalt verpackt) oder dadurch geschehen, dass man nach dem Einsetzen der Charge sogleich die ganze Menge des Zuschlages auf den Herd des Puddelofens bringt und das Eisen darin niedergehen lässt. In beiden Fällen ist dann ein fleissiges und sorgfältiges Durchrühren der flüssigen Massen des Eisens und Zuschlages eine Hauptbedingung zum Gelingen der Dephosphorirung. Der eigentliche Puddelprocess erleidet dabei keine Abänderung im Verfahren, wird aber durch die kräftig dephosphorirende Wirkung des Zuschlages meist erheblich abgekürzt. Was die relative Menge des Zuschlages betrifft, so ist ungefähr dreimal so viel Zuschlag erforderlich als, dem Gewichte nach, Phosphor im Roheisen vorhanden ist. Das Minimum des Zuschlages liesse sich wohl nur durch besondere Versuche für jede Roheisensorte ermitteln. Inzwischen dürfte dies kaum von erheblicher Wichtigkeit sein, wenigstens nicht in ökonomischer Beziehung. Denn die Erfahrung hat, in Folge der kräftig dephosphorirenden Wirkung des Zuschlages, eine solche Abkürzung des Puddelprocesses und damit zusammenhängende Verminderung des Eisenabganges herausgestellt, dass dadurch die Kosten des Zuschlages meist so gut wie gedeckt werden. Man gewinnt also durch diesen Puddelprocess ohne erhebliche Mehrkosten aus phosphorreichem Roheisen ein Stabeisen von vorzüglicher fadig sehniger Qualität. (D. Ind.-Ztg. 1872. 244.)

C. Rammelsberg, Ueber die *Zusammensetzung zweier krystallisirter Roheisen.* Beim Bruch einer Schienenwalze auf der Henrichshütte bei Hettingen a. d. Ruhr fand sich das Roheisen theilweise krystallisirt und zwar in deutlichen Aggregaten regulärer Oktaeder, welche oberflächlich in den lebhaftesten Farben bunt angelaufen sind; spec. Gew. 7,285; die elektronegativen Bestandtheile sind Graphit 1,121 p. c., Kohlenstoff 1,963, Silicium 1,537, Schwefel 0,113, Phosphor 0,041 p. c. Hier ist das Atomverhältniss dieser Elemente und des Eisens = 1 : 7,6. Auch in dem krystallisirten Roheisen von Gleiwitz ist es = 1 : 7,9, allein in dem von der Lölling in Kärnthen = 1 : 12, in dem von Rothehütte am Harz und von Lauchhammer, welche Vf. früher untersuchte, = 1 : 19 und 1 : 21. Sieht man vom Schwefel ab, so verhalten sich die Atome von

	P : Si : Ɵ	Si : Ɵ
Henrichshütte	1 : 42 : 126	1 : 3
Lölling	1 : 43 : 100	1 : 2,3
Rothehütte	1 : 32 : 8	4 : 1
Lauchhammer	1 : 3 : 2,4	1,3 : 1.

Vf. hat schon früher seine Ansicht über die Natur des Roheisens als einer isomorphen Mischung der einzelnen Elemente ausgesprochen, und die Annahme bestimmter Carburete zu widerlegen gesucht. Er erinnert daran, dass das Eisen an sich, gleich wie Kohlenstoff, Silicium und Phosphor regulär krystallisirende Elemente sind. Karsten hat bekanntlich zuerst gezeigt, dass das graue Roheisen einen Theil Kohlenstoff in der Form von Graphit enthält, während im weissen Roheisen sämmtlicher Kohlenstoff mit dem Eisen verbunden ist, und beim Auflösen in Säuren in Form von Kohlenwasserstoffen entweicht. Dass aber diese Behauptung nicht streng richtig ist, haben C. Bromeis und Vf. nachgewiesen; und genau an dem ausgezeichnetsten weissen Roheisen, dem Spiegeleisen. So macht z. B. in demjenigen von Mägdesprung der Graphit 16,5 p. c., in dem von Lohhütte fast 28 p. c. des gesammten Kohlenstoffgehaltes aus. Ein weissstrahliges Roheisen war ebenfalls krystallisirt, jedoch nicht so deutlich, wie das zuvor erwähnte. Es war bei einer Betriebsstörung unter Schlacke sehr langsam erstarrt, und hat dabei eine ausgezeichnet gestrickte Form erhalten, wie sie bei regulär krystallisirten Körpern nicht selten ist. Sein spec. Gew. ist = 7,617; es ist also weisses Roheisen; sein Graphitgehalt ist ein Minimum. Die Analyse gab: 2,820 Kohlenstoff, 0,331 Silicium, 0,086 Phosphor, 0 Schwefel. In diesem Roheisen sind, Ɵ, Si, P : Fe =

1 : 7 und P : Si : Θ = 1 : 4,3 : 84; Si : Θ = 1 : 19,5. Es würde das erste Beispiel dieses weissen Roheisens in regulärer Form sein. (Ber. Chem. Ges. **5**. 430.)

C. v. Weise, Ueber die Vorzüge der *Bleimennige* vor dem *Eisenmennig* zur Grundirung beim Anstreichen von Eisenwerk. (N. Jahrb. Pharm. **37**. 236)

Merget, Darstellung einer *Tinte zum Zeichnen und Schreiben auf Papier, Wäsche, Holz etc.* Das auf S. 155 beschriebene neue photographische Verfahren lässt sich auch anwenden zur Herstellung von unverlöschlichen Schriftzügen auf genannten Materialien. Schreibt man z. B. mit der Lösung eines Salzes aus der Reihe der edlen Metalle, welche man zur Verzögerung des Eintrocknens mit einer hygroskopischen Substanz versetzt hat, auf Papier und setzt die Schriftzüge der Einwirkung von Quecksilberdämpfen aus, so werden sie in Folge der Reduction des Metalles allmälig dunkler bis schwarz; die Nüance der entstehenden Farbe ist je nach der Art des edelen Metalles, dessen Lösung angewendet worden ist, verschieden und ziemlich charakteristisch für jedes Metall. Merget hat vorzugsweise Chlorverbindungen von Gold, Platin, Palladium und Iridium, sowie möglichst conc. ammoniakalische Lösung von salpeters. Silberoxyd angewendet. Für Zeichentinte empfehlen sich die Platin- und namentlich die Iridiumsalze. Hierbei ist darauf hinzuweisen, dass nach Merget die Diffusion der Quecksitberdämpfe selbst noch unterhalb — 44° von Statten geht; vgl. C.-Bl 1872. 1. (D. Ind.-Z. 1872. 225.)

Ueber den Einfluss der schwefelsauren Thonerde und des Bleiessigs auf die Polarisation von Zuckerlösungen,

von

Dr. Otto Kohlrausch.

Schon im Jahre 1867 machte J. Welz (Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie im Zollverein **16**. p. 489) darauf aufmerksam, dass bei der jetzt üblichen Methode der Ausführung der Polarisation sich ein Fehler eingeschlichen habe, welcher bis dahin übersehen sei, jedoch bei genauen Untersuchungen nicht unberücksichtigt bleiben solle, zumal wenn das Verfahren auf die Werthbestimmung von Zuckerrübensäften ausgedehnt wird. Sobald der Zusatz eines Bleisalzes, Alaun etc. zur Klärung oder Entfärbung der Säfte nöthig würde, müsse das Endresultat der Polarisation stets fehlerhaft sein und zwar entsprechend dem grösseren Volum des, beim Vermischen des zu entfärbenden Saftes mit dem Entfärbungsmittel entstandenen Niederschlages, also selbstverständlich zu hoch ausfallen.

Welz fand das Volum der in 110 C. C. des trüben Gemisches enthaltenen Niederschlagsmasse eines Rübensaftes zu 2,2 C.-C. Es beträgt mithin die Volumzunahme von 100 C.-C. Rübensaft bei Zusatz von 10 C.-C. Bleiessig nicht 10 C.-C., sondern nur 7,8, weswegen eine Erhöhung der polarisirten Grade um $^1/_{10}$ ihres Werthes unzulässig ist. Welz fand für diesen speciellen Fall einen Fehler von 0,3 p. c., welchen derselbe als das Maximum des begangenen Irrthumes ansehen zu sollen glaubt. Otto, welcher in seinem Lehrbuche (6. Aufl. Bd. II. p. 454) auf diese Arbeit hinweist, ist der Ansicht, dass der Fehler nicht bis 0,3 p. c. betragen könne.

Ende des Jahres 1869 machte Maumené, welchem die deutschen Arbeiten über diesen Gegenstand unbekannt waren, nochmals auf diese Fehlerquelle aufmerksam; er hatte gefunden, dass von 100 C.-C. Rübensaft und 10 C.-C. Bleiessig in der Regel nicht mehr als 73,5 C.-C. abfliessen und circa 36,5 C.-C. auf dem Filter blieben. Maumené will dann durch zwei- bis dreimaliges Auswaschen mit Wasser ohne Beeinflussung des Niederschlages, denselben von aller mit der bereits abfiltrirten identischen Lösung gereinigt und 10—14 C.-C. Niederschlag als Rest auf dem Filter behalten haben, woraus er dann ableitet, dass man bei Nichtberücksichtigung des Niederschlages einen Fehler von 10—14 p. c. begeht, d. h. um diese Zahlen zu hoch polarisirt.

Ohne einen Commentar zu dieser Arbeit zu geben, welche Stammer durch seine Redactions-Bemerkungen genügend charakterisirt hat, weist Vf. noch auf den Vorschlag Scheibler's hin (Ztschr. für Rübenzucker-Ind. im Zollv. **20**. 223), Thonerdehydrat zur Klärung hochpolarisirender Zuckerlösungen zu verwenden, welche eines Zusatzes von Bleiessig nicht bedürfen, weil sie damit keinen Niederschlag geben, andererseits aber so opalisiren, dass man sie nicht polarisiren kann. Sch.

bestimmte den geglühten Rückstand von 10 C.-C. seines Thonerdehydrates mit 0,2 Grm. und nahm das spec. Gew. desselben = 4,15; es füllten mithin 10 C.-C. 0,048 C.-C. Raum, oder da bei den Versuchen nur 3—5 C.-C. Thonerdehydrat verwendet wurden, nur 0,015—0,025 Raum auf 100 C.-C. Lösung, welchen Fehler SCH. mit Recht vernachlässigen zu sollen glaubt, weil er innerhalb der Grenzen der gewöhnlichen Beobachtungsfehler liegt.

Die nachfolgende Arbeit bezieht sich auf den Einfluss des Niederschlages von Bleiessig und schwefelsaurer Thonerde auf die Polarisation und zwar nur bei Anwendung von reiner Zuckerlösung. Es schien dies der correcteste Weg zu sein, um zu sicheren Zahlen betreffs des Einflusses dieser Salze zu gelangen.

Die Polarisationen wurden mit dem von SCH. verbesserten Soleil'schen Instrumente, verfertigt von den Herren SCHMIDT u. HÄNSCH in Berlin, ausgeführt; unserer Ansicht nach ist dieses Instrument nebst dem grossen Wild'schen Polaristrobometer das einzige, mit welchem man derart bis zur zweiten Decimale genaue Bestimmungen ausführen, d. h. mit Sicherheit 0,1 bestimmen kann, soweit es die optische Beobachtung mit dem Apparate betrifft.

Seit Ende des Jahres 1870 wurde im Vereinslaboratorium zur Klärung von Rohzuckern, mochten dieselben hell oder dunkel gefärbt sein, stets eine Lösung verdünnter, chemisch reiner schwefelsaurer Thonerde und Bleiessig (2 Ltr. Wasser, 600 Bleizucker; 300 Bleiglätte lauwarm 4—6 Stunden stehen gelassen) verwendet und nur insoferne eine Aenderung eintreten gelassen, als Vf. bei helleren Zuckermustern einige Tropfen, dagegen bei dunkeln etwas mehr Thonerde und auch entsprechend mehr Bleiessig zusetzte; ohne Thonerde wurden nur Rübensäfte geklärt. Es heisst nun gewöhnlich in den Regeln, die man den Praktikern giebt, welche auf den Gebrauch des Polarisationsapparates angewiesen sind, man solle nicht zu viel dieser Reagentien nehmen, weil hierdurch leicht die Polarisation um einige Zehntel zu hoch ausfallen könne. Diese Regel ist sehr leicht zu befolgen, so lange man es mit hellen ersten Producten zu thun hat, für welche ein geringer Zusatz zur Klärung ausreicht, aber schwer ist derselben nachzukommen, wenn man dunkele dritte und vierte Producte zu polarisiren hat, welche durch den Zusatz von einigen Tropfen nicht hell werden wollen, und bei denen man gezwungen ist, eine grössere Menge der Reagentien anzuwenden, um überhaupt den Zuckergehalt derselben mit dem Polarisationsinstrument bestimmen zu können. Vf. hat deswegen folgenden Weg eingeschlagen, um sich Gewissheit über die Grösse des Fehlers zu verschaffen, welcher durch die Klärungsmittel bedingt wird.

Es wurde reine schwefels. Thonerde in destillirtem Wasser unter Erwärmen gelöst, dann filtrirt und hierauf das Filtrat in der Weise verdünnt, dass in 100 C.-C. 0,0800 Thonerde enthalten war; es wurde eine 8 pr. mill. Lösung dargestellt. Theoretisch hätten dieser Thonerdenmenge in 10 C.-C. 0,1867 Grm. wasserfreie Schwefelsäure entsprechen sollen, während in Wirklichkeit nur 0,1816 Grm. gefunden wurden. (Zu bemerken ist hier, dass alle analytischen Zahlen durch drei Controlanalysen festgestellt wurden, und zwar in diesem Falle die Thonerde durch Ausfällen mit Ammoniak als Thonerdehydrat und Wägung als Al_2O_3, die Schwefelsäure durch Zusatz von Chlorbarium und Wägung als $BaOSO_3$). Entsprechend der in dieser Lösung enthaltenen Schwefelsäure wurde der Bleiessig normirt und zwar so, dass nach dem Zusammengiessen gleicher Mengen schwefelsaurer Thonerde und Bleiessig weder Schwefelsäure noch Blei in dem Filtrate nachgewiesen werden konnte. Das Filtrat der Niederschläge, welche durch das Zusammengiessen der beiden Salze entnstehen, wurde im Polarisationsstrome untersucht und zeigte sich vollständig optisch inactiv.

Vf. lassen die mit bester Raffinade, getrocknet bei 95° C., ausgeführten Polarisationen in tabellarischer Form folgen, indem er hinzufügt, dass jede der unter I—V angeführten Zahlen das Mittel aus drei Ablesungen verschiedener Zuckerlösungen repräsentirt.

	I	II	II	IV	V	Mittel
Raffinade ohne Zusatz	99,8—	99,8—	99,7—	99,9—	99,8 =	99,80
„ versetzt mit je 5 C.-C. der Lösung	99,9—	100,0—	99,9—	100,0—	99,9 =	99,94
„ „ „ „ 10 „	100,0—	100,1—	100,1—	99,9—	100,1 =	100,04
„ „ „ „ 15 „	100,1—	100,2—	100,0—	100,2—	100,2 =	100,14
„ „ „ „ 20 „	100,3—	100,2—	100,3—	100,2—	100,3 =	100,26

Durch Zusammengiessen von 10 C.-C. schwefelsaurer Thonerde u. eben so viel Bleiessig wurden 0,6856 Grm. schwefels. Blei erhalten, dessen spec. Gew. zu 6,23 angenommen wurde. (GRAHAM OTTO, II 3. Bd. p. 305 wird das spec. Gew. des Bleivitriols zu 6,17—6,298 angegeben; Mittel 6,23). Aus diesen Zahlen berechnet sich das spec. Vol. des schwefels. Bleiniederschlages mit 0,11. — Es

hatte sich ausser diesem feinen, weissen pulverigen Niederschlage aber noch ein zweiter grösserer voluminöser gebildet, welcher von demselben getrennt, darüber lagerte. Es wurde versucht, diesen Niederschlag dadurch zu bestimmen, dass die ganze Menge, also incl. Bleiniederschlag, auf ein gewogenes Filter gebracht (um das schwefels. Blei nicht zu reduciren), einige Male ausgesüsst, dann bei 100°C. getrocknet und gewogen wurde. Es resultirten folgende Zahlen:

1. nach dreimaligem Aussüssen	0,7556	(abgezogen das	=	0,0700
2. nach sechsmaligem „	0,7084	schwefelsaure	=	0,0228
3. nach neunmaligem „	0,7008	Bleioxyd mit	=	0,0152
4. nach zwölfmaligem „	0,6954	0,6856)	=	0,0098

Es war nach diesen Versuchen klar, dass sich eine in Wasser lösliche Verbindung von essigsaurer Thonerde gebildet haben musste, und dass auf diese Weise keine constante Zahl und in Folge dessen auch keine richtige Berechnung des specifischen Volums der Verbindung erhalten werden konnte. Es wurde noch in den Filtraten von 1 und 4 die Thonerde durch Ausfällen mit Ammoniak unter Zusatz von Chlorammonium bestimmt und zwar bei 1—0,0582 Grm. Al_2O_3 bei 4—0,0769 gefunden. Wäre die Thonerde als Hydrat auf dem Filter gewesen, so hätten 0,0700 bei 1) entsprochen 0,0235 Al_2O_3 und ferner 0,0098 bei 4) 0,0033 Al_2O_3. Zählt man hiezu die in den Filtraten bestimmten Thonerdequantitäten, so erhält man bei 1) 0,0817, bei 4) 0,0802, während in beiden Fällen 0,0800 hätte resultiren müssen. — Es ist wahrscheinlich, dass sich ein essigsaures Thonerdesalz gebildet hat, welches sich in concentrirten Lösungen von essigsaurer Thonerde abscheidet und die Zusammensetzung $Al_2O_3, 2\,C_4H_3O_3$ haben soll, während ein Aequivalent Essigs. in Lösung bleibt. Durch Verdünnen mit Wasser wird dieses abgeschiedene Salz gelöst und es bildet sich $Al_2O_3, 3\,C_4H_3O_3$. Für die Zersetzung von schwefels. Thonerde und Bleiessig wird folgende Formel angeführt: (Muspratt 1. 484)

$$Al_2O_3\,3\,SO_3 + 3\,PbO,\,C_4H_3O_3 = Al_2O_3,\,C_4H_3O_3 + 3\,PbOSO^9$$

$$\text{oder } \left.\begin{matrix} S_2''O_4 \\ al_2 \end{matrix}\right\} O_4 + 2\,\left.\begin{matrix} C_4H_2O_2 \\ Pb \end{matrix}\right\} O_2 = 2\,\left.\begin{matrix} C_4H_3O_4 \\ Al \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} S_2''O_4 \\ Pb_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

Da es nicht gelang, den gebildeten Niederschlag zu bestimmen oder für sich allein darzustellen, andererseits aber auch keine Angaben bekannt sind, aus welchen sich das spec. Volum. dieses Körpers mit Sicherheit ableiten liesse, so hat Verf. sich darauf beschränkt, die genauen Analysen der zum Klären angewendeten Substanzen vorzunehmen u. hieraus das spec. Vol. zu berechnen, welches jeder einzelne für sich einnimmt.

Es betrug in je 10 C.-C. der beiden angewandten Reagentien

die Thonerde	= 0,0800;	spec. Gew. = 4,	; — spec. Vol. = 0,020
das schwefelsaure Blei	= 0,6856;	spec. Gew. = 6,23	; — spec. Vol. = 0,110
die Essigsäure	= 0,1180;	spec. Gew. = 1,0969;	— spec. Vol. = 0,107
			Summa 0,237

Es wurde schon oben erwähnt, wie die Thonerde u. ebenso die an dieselbe gebundene Schwefelsäure bestimmt wurden. Betreffs der Essigs. wird bemerkt, dass das Blei in 10 C.-C. des normirten Bleiessigs durch einen geringen Ueberschuss von Normalschwefelsäure ausgefällt und dann die Lösung mit Normalkalilauge zurücktitrirt wurde. Die zum Ausfällen des Bleioxydes nöthige Menge Schwefelsäure war bekannt, so dass nach Sättigung der überschüssig zugesetzten C.-C. Normalschwefelsäure das Plus von C.-C. Normalkalilauge auf Essigsäure umgerechnet werden konnte. Der weisse Niederschlag des schwefelsauren Bleies beeinträchtigt nicht im Geringsten die Empfindlichkeit der Reaction, sondern lässt im Gegentheile den Farbenübergang des Indicators vom Rothen ins Blaue scharf und sehr deutlich wahrnehmen, so dass die Bestimmungen untereinander fast genau gleich waren.

Es beträgt mithin das spec. Vol., welches die Klärungs-Ingredienzien einnehmen, nach der Gleichung 100 — spec. Vol.: 100 = 99,8 : x bei Zusatz von je:

		Die Polarisation hätte betragen sollen	hat betragen
5 C.-C. der Lösungen	= 0,118	99,919	99,64
10 „ „ „	= 0,237	100,040	100,04
15 „ „ „	= 0,355	100,155	100,14
20 „ „ „	= 0,474	100,275	100,26

Die Bestimmungen des spec. Volumens, soweit sie Thonerde und Essigsäure betreffen, sind in-

sofern als wissenschaftlich nicht genau zu bezeichnen, als es ja durchaus nicht erwiesen ist, ob die Summa der spec. Volumina von Essigsäure und Thonerde gleich dem spec. Volumen der gebildeten essigsauren Thonerde ist, aber Vf. glaubt sich durch die erhaltenen Resultate, welche Theorie und Praxis annähernd übereinstimmen lassen, zu dem Vorschlage berechtigt, in Zukunft normirte Klärungsflüssigkeiten zur Polarisation von Zuckerlösungen zu verwenden, sobald es sich um genaue Bestimmungen bis 0,1 handelt. Entsprechend der Concentration der Klärungsflüssigkeiten, oder besser, entsprechend dem spec. Volumen der darin enthaltenen Körper muss dann je nach der zugesetzten Menge eine Correction erfolgen. Durch Zusatz von je 20 C.-C. der 8 pr. mill. Thonerdelösung und dieser entsprechend normirtem Bleiessige wird selbst Melasse so weit geklärt, dass sie sich recht gut polarisiren lässt. Ob es nicht in der Praxis thunlicher ist, concentrirtere Klärungsflüssigkeiten anzuwenden, lässt Vf. dahingestellt sein, glaubt es aber, da es viel Aufmerksamkeit erfordert, den Zucker in die cubicirten Flaschen zu bringen und event. z. B. bei Zusatz von je 20 C.-C. 40 C.-C. Raum leer zu behalten. Für Rohzucker genügten fast immer je 5 C.-C.' der Klärungsflüssigkeiten und nur bei dritten und vierten Producten war der Zusatz von je 10 C.-C.' dieser Lösungen nothwendig.

Vf. wiederholt nochmals, dass diese Zahlen bei Anwendung von Raffinade gewonnen wurden, und sie müssten deshalb bei ihrer praktischen Anwendung auf die Rohzucker-Polarisation noch modificirt werden, da man den Niederschlag der in dem Rohzucker enthaltenen organischen Substanzen mit zu berücksichtigen hat. Vf. ist es bis dahin nicht gelungen, bei der Arbeit mit Rohzucker nach oben angegebenem Vorgange constante Zahlen für den Niederschlag der organischen Körper zu erhalten. Nicht allein bei verschiedenartigen Rohzuckern, wie man dies ja voraussehen konnte, sondern auch bei ein und derselben gut im Mörser verriebenen Sorte, waren die Resultate verschieden, freilich in so geringem Grade, dass man den Fehler in der Praxis beinahe vernachlässigen könnte. Es scheint überhaupt eine kaum zu überwindende Schwierigkeit, in dieser Beziehung eine allgemein gültige Zahl aufzustellen, weil eben die Verschiedenartigkeit der Rohzucker hindernd im Wege steht; aber der Fehler, welcher durch die Reagentien als solche hervorgebracht wird, welcher für alle Fälle gleich ist und welchen man mit Sicherheit bestimmen kann, dieser Fehler sollte bei genauen Zucker-Polarisationen durch Anwendung normirter Klärungsflüssigkeiten eliminirt werden. (Ztschr. d. Ver. f. Rübenzucker-Industrie in Oest.-Ungarn; vom Vf. mitgetheilt.)

Technische Notizen.

Bewährter Anstrich, um Holzwerk gegen Feuer zu schützen; von Fr. Siebburger. Verschiedene sogen. feuerfeste Anstriche sind in neuerer Zeit empfohlen, welche indess nach dem Vf. theils nicht völlige Sicherheit, theils, wenn letzteres der Fall ist, mancherlei Uebelstände darbieten. Er empfiehlt folgende ältere Mittel dieser Art, welche sich durchaus bewährt haben und Holzwerk aller Art gegen Feuer so gut wie vollkommen sichern: 1) Das Holz wird mit einer heissen gesättigten Auflösung von 3 Thl. Alaun und 1 Thl. Eisenvitriol zweimal angestrichen. Nach dem Trocknen giebt man dem Holzwerke einen dritten Anstrich mit einer verdünnten Eisenvitriollösung, in welche man weissen Töpferthon bis zur Consistenz einer gut streichbaren Wasserfarbe eingerührt hat. Nach Bedürfniss, d. h. nach dem Grade der Porosität des Holzes kann dieser letzte Anstrich noch 1—2 Mal wiederholt werden. Alaun und Eisenvitriol dringen tief in das Holz ein und verbinden sich theilweise mit Holzbestandtheilen zu unlöslichen Verbindungen, welche an den Fasern sehr fest haften, und nicht in dem Grade, wie Wasserglas, leicht ausgewaschen werden. Der Anstrich von festem Thon schützt ferner gegen übermässiges Eindringen von Feuchtigkeit, wodurch Auswaschung und Ausfrieren bis zu einem gewissen Grade vermieden wird. Selbstverständlich wird man gut thun, den Thonanstrich von Zeit zu Zeit zu erneuern — 2. Man bestreicht das Holz wiederholt mit heissem Leimwasser, so lange solches noch einzieht. Bleibt eine Leimschicht auf der Oberfläche stehen, so giebt man einen Anstrich von stark gekochtem Leime und streut, während derselbe noch feucht ist, auf das Holz ein Pulver, bestehend aus einem sorgfältig bereiteten Gemisch von 1 Thl. Schwefel, 1 Thl. Ocker oder Thon und 6 Thl. Eisenvitriol. Die genannten Ingredienzen müssen vorher gut gepulvert und gemischt sein. (Gewerbe-Blätter 1872. 21.)

Stahlgussstück. In der Krupp'schen Fabrik zu Essen wurde kürzlich ein Gussstahlblock von 100,000 Pfd. gegossen, welcher so ausgefallen ist, dass er voraussichtlich noch 500 Pfd. Mehrgewicht nachweisen wird; das Gussstück ist zu einer Schiffsachse bestimmt. (Berggeist 1872. 103.)

Englische Quarzziegel (Dinas briks) ergaben bei einer im k. k. Probiramte in Wien vorgenommenen Untersuchung folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.		I.	II.	III.
Kieselsäure	95,93	96,65	95,20	Kalkerde	2,15	0,50	2,30
Eisenoxyd	0,48	2,20	2,00	Magnesia	0,24	0,14	0,17
Thonerde	1,20			Manganoxydul	Spur	—	—

I. bezieht sich auf eine aus mehreren Bruchstücken gewonnene Durchschnittsprobe; II. auf ein aus der Ziegelmasse gelöstes grösseres Quarzstück u. III. auf das anscheinend bimsteinähnliche Zwischenmittel. Die Ziegel werden aus Quarzsand unter Zusatz von etwa 1 p. c. Kalk angefertigt, sehr stark gepresst und bei hoher Temperatur gebrannt. (D. Ind.-Ztg. 1872. 208.)

Englische Patente. Duncan und Newlands, *Reinigung von Zucker.* Die Reinigung bezieht sich auf die Entfernung von Kali und Ammonsalzen und wird durch Zusetzen von so viel schwefels. Thonerde bewerkstelligt als erforderlich, um mit dem vorhandenen Kali und Ammon Alaun zu bilden. Statt reiner schwefels. Thonerde kann das Gemisch von schwefels. Thonerde und Phosphorsäure, das durch Behandlung von Phosphaten mit Schwefelsäure resultirt, verwendet werden. Ueberschuss von Thonerde bringt man durch Kalk fort, etwaigen Ueberschuss von letzterem durch Kohlens. — J. Young, *Darstellung von Soda.* Kochsalz wird zerlegt und in Soda übergeführt durch sesqui-kohlens. Ammoniak. — J. Young, *Behandlung von Kohlenwasserstofföleu.* Die Oele werden in geeigneten thönernen Gefässen mit Salzsäuregas behandelt. Das Gas wird so lange eingeleitet, als es noch absorbirt wird. Die Flüssigkeit wird nun einige Zeit der Ruhe überlassen, dann von dem mit der Salzsäure gebildeten Niederschlage getrennt und schliesslich destillirt. — W. Weldon, *Wiedergewinnung des Schwefels aus den Alkaliabfällen.* Man führt den Schwefel in den Abfällen mittels Kohlens. oder Wasserdampf in Schwefelwasserstoff über und behandelt diesen mit schwefliger Säure in Wasser, oder mit einer Lösung eines Eisenoxydsalzes oder endlich mit Eisen- oder Manganoxyd in Pulverform. Im Falle der Benutzung der zwei letzten Reagentien verbindet man mit diesem Processe die Wiederbelebung derselben mittels atmosphärischer Luft. — W. Weldon, *Darstellung von Chlor* Man leitet Salzsäuregas, gemengt mit atmosphärischer Luft, über mit Platinschwamm belegten Asbest, oder sonst einen porösen Körper, auf dem Platin niedergeschlagen worden. — J. Patterson für G. A. Drummoad, Montred, Canada. *Reinigung von Zucker.* Zweck des Processes ist, Eisen und andere Metalle aus dem Zucker fortzuschaffen. Man erreicht dies durch Einfachschwefel-Calcium, -Barium- oder -Strontium in Verbindung mit schwefelsaurer Magnesia. Zur Zuckerlösung wird Kalkmilch bis zu geringer alkalischer Reaction zugesetzt, dann trägt man das Sulphid als Pulver oder in Lösung ein und durchrührt die Mischung, welche auf einer Temperatur von 40—65° C. erhalten wird Wenn die Flüssigkeit hiernach ein mit einer Bleisalzlösung getränktes Papier schwärzt, so war die Menge des angewandten Sulphides hinreichend, wo nicht, muss mehr von demselben zugesetzt werden. Nach dem Eintragen des Sulphides wird die schwefels. Magnesia zugesetzt ($1^1/_2$ Thl. auf 1 Thl. Sulphid), die Flüssigkeit erhitzt, filtrirt und das Filtrat der Raffination unterworfen. (Ber. Chem. Ges. 5. 339.)

R. v. Reuss, Paläontologische Studien über die *älteren Tertiärschichten der Alpen.* (Wiener Akad.-Anz. 1872. 87.)

Petroleumbenzin. Die chemische Fabrik Eisenbüttel in Braunschweig hat jetzt ihre neu erbaute Petroleumbenzin-Fabrik dem Betriebe übergeben, die, nach den neuesten Erfahrungen in grossem Maassstabe angelegt, alle Destillationsproducte der Petroleumnaphta in jeder verlangten Quantität und von vorzüglicher Qualität zu liefern vermag. Die rectificirte Petroleumnaphta hat je nach ihrer Flüchtigkeit, resp. ihrem Siedep. und spec. Gew. eine eigenthümliche Bezeichnung und Benutzung gefunden, welche die genannte Fabrik zu der folgenden Eintheilung der Destillationsproducte veranlasst hat: Nr. 1. *Petroleumäther (Kerosolen, Rhigolen, Sherwoodoil)*, spec. Gew. 0,65—0,66, Siedep. 40—70° C., Lösungsmittel für Kautschuk und Harze, Anästheticum. Preis pr. Ctr. incl. Fass Thlr. 8. 15. — Nr. 2. *Gasoline (Canadol)*, spec. Gew. 0,66—0,69, Siedep. 70—90°. Zur Extraction von Oelen aus Samen etc., zur Wollentfettung und Leuchtgasfabrication, Thlr. 8. 15. — Nr. 3. *Benzin* (Fleckwasser), spec. Gew. 0,69—0,70, Siedep. 80—110°, Thlr. 7. — Nr. 4. *Parfümirtes Benzin.* Besteht aus Benzin Nr. 3 mit Zusatz eines feinen Parfüms. Salon-Fleckwasser Thlr. 8. 15. — Nr. 5. *Ligroine*, spec. Gew. 0,71—0,73, Siedep. 80—120°. Zum Brennen in den sogen. Ligroine-Lampen und zur Fabrication von Patent-Leuchtgas, Thlr. 6. 20. — Nr. 6. *Putzöl*, spec. Gw. 0,72—0,75, Siedep. 120—170°. Zum Putzen von Maschinentheilen etc., als Terpentin-Surrogat zum Verdünnen von Oelfarben, Lacken etc., Thlr. 7. (D. Ind.-Ztg. 1872. 217.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 29. **Chemisches Central-Blatt.** 17. Juli 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrganges ist $7^1/_3$ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

Zalessky liess *Salzsäure auf Isobutylen*, $(CH_3)_2C=H_2$, einwirken und erhielt das tertiäre Butylchlorid $C(CH_3)_3Cl$, welches bei 50—51° siedete und Trimethylcarbinol gab. Demnach verhält sich die Salzsäure zum Isobutylen wie die Jodwasserstoffsäure. (Ber. Chem. Ges. **5**. 480.)

Shdanow, Einwirkung von *gebromtem Bromacetyl auf Zinkmethyl*. Hierdurch entsteht ein *Alkohol*, der bei 110—112° siedet und bei der Analyse Zahlen gab, die zwischen den Formeln $C_6H_{12}O$ und $C_6H_{14}O$ lagen. Das Chlorür dieses Alkohols siedete bei 86—89° u. entsprach nach einer Chlorbestimmung der Formel $C_5H_{11}Cl$. Beim Oxydiren des Alkohols mit Chromsäuremischung wurden nur Essigsäure u. geringe Mengen Aceton erhalten. (Ber. Chem. Ges. **5**. 479.)

Anitow erhielt durch Einwirkung von *gebromtem Bromacetyl auf Zinkäthyl* einen *Decylalkohol*, $C_{10}H_{22}O$, der bei 155—157° siedete; hiernach wäre der von Shdanow erhaltene Alkohol wahrscheinlich ein Hexylalkohol. (Ber. Chem. **5**. 479.)

Flawitzky erhielt aus Amylen und Schwefelsäure direct *Amylalkohol*. Das Amylen wird durch einen Kohlensäurestrom verflüchtigt und in verdünnte Schwefelsäure geleitet. Dabei wird die Hälfte des Amylens absorbirt; die Schwefelsäurelösung, mit Wasser destillirt, giebt bei 102—104° siedenden Amylalkohol. (Ber. Chem Ges. **5**. 479.)

E. Erlenmeyer beweist die Nichtexistenz der *Parathionsäure* Gerhardt's, welche nichts Anderes als Aethylschwefelsäure ist und so aus der Reihe der Isomeren dieser letzteren gestrichen werden muss. Was die Aethionsäure Regnault's betrifft, deren Existenz schon Magnus in Zweifel gezogen hat, so scheint sie nach den bisher angestellten Versuchen ein Gemenge von Aethylschwefelsäure und *Isäthionsäure* zu sein. Der äthylschwefelsaure Baryt zersetzt sich durch Kochen mit Wasser nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{lll} C_2H_5SO_4 & H & C_2H_5SO_4H + \\ \quad Ba + O = & & \\ C_2H_5SO_4 & H & C_2H_5SO_4BaOH \end{array}$$

Die freie Aethylschwefelsäure zerfällt dann ziemlich leicht unter Aufnahme eines Mol. Wasser in Alkohol u. Schwefelsäure, diese letztere zersetzt dann das zuerst entstandene Barytsalz in schwefels. Baryt, Aethylschwefelsäure und Wasser. Es kann freilich auch sein, dass das Salz $C_2H_5SO_4BaOH$ geradeauf in Alkohol und schwefels. Baryt zerfällt. Das trockne Salz scheint sich in erster Linie der Hauptsache nach in Schwefelsäureäthyläther und schwefelsauren Baryt zu zersetzen: $(C_2H_5SO_4)_2Ba = (C_2H_5)_2SO_4 + BaSO_4$. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse müssen noch genauere Versuche angestellt werden. (Ann. Chem. Pharm. **162**. 382.)

C. Scheibler bemerkt, dass er die Nichtexistenz der *Parathionsäure* Gerhardt's bereits 1862 bewiesen und seine dahin zielenden Versuche auf der Naturforscher-Versammlung zu Karlsbad vorgetragen habe. (Ber. Chem. Ges. **5**. 446.)

C. Sarnow, Ueber die aus Crotonchloral erhaltene *Monochlorcrotons*. (C.-Bl. 1871. 691).

Vf. bemerkt zuerst, dass seine Vermuthung, die obige Säure sei mit der von Geuther dargestellten *Monochlortetrakrylsäure* identisch, sich nicht bestätigt hat. — Alle Reactionen, welche darauf hinzielen, das Chlor aus der aus Crotonchloral dargestellten Monochlorcrotonsäure herauszunehmen, gehen entweder schwierig von Statten oder bleiben ganz ohne Erfolg. Hiernach glaubt Vf. zu der schon früher ausgesprochenen Annahme berechtigt zu sein, dass das Chlor an einem Kohlenstoffe hängt, an welchem weiter kein Wasserstoff gebunden ist, denn in diesem Falle wird ja, wie z. B. die substituirten Benzole beweisen, das Chlor ganz besonders festgehalten. Der früher zu 94° angegebene Schmelzp. der Monochlorcrotonsäure muss nach wiederholten Versuchen auf 96° berichtigt werden, die Säure beginnt schon bei 206° zu sieden, die Hauptmenge geht jedoch erst bei 212° über. Folgende Salze wurden dargestellt: Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Silber-, Blei-, Kupfer-, Kalk- u. Bariumsalz. Dieselben sind zum Theil schön krystallisirbare Körper. Ferner erhielt man den Aethyläther durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäure als wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem obstartigen Geruche von dem Siedep. 176°. Das *Monochlorcrotonnitril*, (Θ_4H_4ClN), wurde nach dem gewöhnlichen Verfahren aus dem Monochlorcrotonamid mittels Phosphorsäureanhydrid dargestellt. Es bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit und besitzt einen angenehmen, an Benzonitril erinnernden Geruch, siedet bei 136°, verdampft jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell; Dampfdichte 50,70 (ber. 50,75.) — Setzt man Brom zu einer Lösung von Monochlorcrotonsäure, so wird es sofort aufgenommen und die Flüssigkeit bleibt farblos, bis 1 Mol. auf 1 Mol. Säure hinzugefügt ist. Das Brom addirt sich der Säure hinzu und bildet die *Monochlordibrombuttersäure*, $\Theta_4H_5ClBr_2\Theta_2$. Dieselbe krystallisirt aus wässriger Lösung in Form glasglänzender Prismen, aus alkoholischer dagegen hinterbleibt sie beim Verdampfen in Form einer strahlig-krystallinischen Masse; von Aether wird sie ungemein leicht gelöst, durch heisses Wasser wird sie zersetzt. Schmelzp. 92°, die geringste Menge Feuchtigkeit veranlasst sie aber, bei bedeutend niedrigerer Temperatur flüssig zu werden, und unter Wasser liegt der Schmelzp. sogar bei 37°. Die Salze der Monochlordibrombuttersäure sind sehr leicht in Wasser löslich, mit Ausnahme des Silber-, Blei- und Mercurosalzes. Sie erleiden sämmtlich beim Kochen mit Wasser Zersetzung, es bildet sich ein Bromid, Kohlens. spaltet sich ab und es geht mit den Wasserdämpfen ein in Wasser unlösliches, auf Lakmuspapier nicht reagirendes Oel über, welches einen eigenthümlichen, an Phosgengas erinnernden Geruch besitzt. Es zersetzt sich theilweise in Wasser unter Abspaltung von Brom- u. Chlorwasserstoffsäure; vom Wasser getrennt und getrocknet lässt es sich nicht ohne Zersetzung destilliren. Die Analysen führten in Folge dessen zu keinem befriedigenden Resultate, es lässt sich aber nach denselben vermuthen, dass nach Abspaltung des Bromids u. der Kohlensäure aus der Monochlordibrombuttersäure zunächst der Rest des Mol. als Monochlormonobrompropylen auftritt, sich aber in Gegenwart von Wasser unter Bildung verschiedener Producte weiter zerlegt. Die Art der Zersetzung scheint bei den verschiedenen Salzen dieselbe zu sein. Auch die freie Säure verhält sich beim Kochen mit Wasser genau wie ihre Salze. Unterwirft man dieselbe der trocknen Destillation, so spaltet sich zunächst etwas freies Brom ab, dann entweicht Bromwasserstoffsäure in Menge und es geht eine gut krystallisirende Säure, vermischt mit einem gelblichen, nicht krystallisationsfähigen Producte, über, während sich Kohle in der Retorte ausscheidet. Die gut krystallisirte Säure erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus Wasser als regenerirte Monochlorcrotonsäure. Da bei der Behandlung der Trichlorcrotonsäure mit nascirendem Wasserstoff ein Chloratom hartnäckig in der Säure zurückgehalten wird, so lag es nahe, zu versuchen, ob das Crotonchloral unter gleichen Bedingungen sich ähnlich verhalten würde. Es wurde deshalb sowohl mit Zink und Salzsäure als auch mit Zinkstaub und Wasser digerirt, lieferte indess ein weniger gutes Resultat wie die Säure. Es scheint sich zwar auch hier vorzugsweise Monochlorcrotonaldehyd zu bilden, es entsteht aber gleichzeitig eine beträchtliche Menge Crotonaldehyd, welcher sich durch Destillation nicht von jenem trennen lässt. Vf. hat, indem er das bei 130—140° übergehende Product wiederholt fractionirte und der Analyse unterwarf, Zahlen erhalten, welche nahezu auf die Zusammensetzung des Monochlorcrotonaldehyds hinweisen, konnte diesen aber noch nicht in voller Reinheit erhalten. Er sucht augenblicklich nach einem Mittel, denselben vom Crotonaldehyd zu trennen und hofft, in kurzer Zeit diese Mittheilung vervollständigen zu können. (Ber. Chem. Ges. 5. 467.)

Butlerow erhielt *Trimethylessigsäure* durch Einwirkung von tertiärem Butyljodid, $\Theta(\Theta H_3)_3J$, auf trocknes Cyanquecksilber, Behandeln des hierdurch entstandenen Nitrils mit alkoholischem Kali und Destilliren des Kaliumsalzes mit Schwefelsäure. Die Trimethylessigsäure, $\Theta(\Theta H_3)_3.\Theta\Theta_2H$, erstarrt sofort zu einer glasartigen Masse, welche von Krystallen durchsetzt ist. Das Bariumsalz, $(\Theta_5H_9\Theta_2)_2Ba + 5H_2\Theta$, krystallisirt in sternförmigen Nadeln und verliert alles Wasser über Schwefelsäure; es ist in Wasser sehr leicht löslich. Das Silbersalz, $\Theta_5H_9Ag\Theta_2$, wird durch salpetersaures Silber in weissen Blättchen gefällt. Aus der neutralen wässrigen Lösung krystallisirt es in länglichen Blättchen, aus einer sauren Lösung aber scheidet es sich in kleinen Nadeln aus; dieses Verhalten ist das umgekehrte

von dem, welches Erlenmeyer an dem Silbersalze der gewöhnlichen Valerians. beobachtet hat. (Ber. Chem. Ges. 5. 478.)

Climenko hat durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Pyrotraubensäure den Aether einer *Dichlorpropionsäure* erhalten, $CH_3.CCl_2.CO_2.C_2H_5$ (C.-Bl. 1872. 420). Beim Erhitzen dieses Aethers mit Wasser auf 130° erhielt er nur Pyrotraubensäure u. zugleich den Aether der letzteren. Beim Kochen des Aethers der Dichlorpropionsäure mit Kalkmilch dagegen entsteht eine Säure, die sich ihrem Calcium- und Bariumsalze nach als die Carbacetoxyls. von Wichelhaus charakterisirt. (Ber. Chem. Ges. 5. 477.)

Butlerow, Beobachtungen über den *Aethyläther der Jodessigsäure.* Diese von Perkin und Duppa aus dem Chloressigsäureäther dargestellte Verbindung siedet bei 178–180° und besitzt einen äusserst scharfen, die Augen angreifenden Geruch. Mit Natronlauge entfärbt, bräunt sie sich sehr rasch durch Jodausscheidung. Durch Alkalien wird sie in der Kälte nur langsam, beim Kochen aber rasch zersetzt. (Ber. Chem. Ges. 5. 479.)

Garainow erhielt durch Einwirkung von Zinkäthyl auf das tertiäre Butyljodid, $C(CH_3)_3J$, das *Trimethyläthylformen*, $C\begin{cases}(CH_3)_3\\C_2H_5\end{cases}$. Die Reaction ist sehr energisch und erfordert Abkühlung. Der erhaltene Kohlenwasserstoff, durch Brom geleitet und mit Natrium entwässert, siedete bei 43—48°. Die Formel C_6H_{14} wurde durch die Analyse und eine Dampfdichtebestimmung festgestellt. (Ber. Chem. Ges. 5. 479.)

A. Borodin, Untersuchungen über die *Condensation des Valerals.* Schon im J. 1864 hatte er gezeigt, dass sich bei der Einwirkung von Natrium auf Valeral kein Natriumvaleral bildet, sondern Valeriansäure, Amylalkohol, ein neuer Alkohol, $C_{10}H_{22}O$, und ein Condensationsproduct, $C_{10}H_{18}O$, entstehen. Weitere Untersuchungen weisen noch die Säure $C_{10}H_{18}O_2$ und das Condensationsproduct $C_{20}H_{38}O_3$ nach. Alle die früher beschriebenen Körper sind nur die Endproducte der Natriumeinwirkung. Wenn die Reaction nicht zu Ende geführt wird, so bilden sich andere Zwischenproducte, aus welchen die Endproducte entstehen. Die erste Wirkung des Natriums auf Valeral besteht in einer Condensation, wobei sich Wasser ausscheidet und Aetznatron bildet Die weitere Reaction beruht auf der Wirkung des Natrons und des nascirenden Wasserstoffes. Die Zwischenproducte sind: 1. Ein neues polymeres Valeral n $(C_5H_{10}O)$; es bildet eine dicke, zähe, ölartige Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist und sich mit saurem schwefligs. Natron nicht verbindet. Bei der Destillation verwandelt es sich in Valeral. In reinem Zustande wird dieser Körper durch Einwirkung von festem Kalihydrat auf Valeral bei 0° erhalten. 2. Ein Condensationsproduct, $C_{20}H_{38}O_3$, eine ölartige Flüssigkeit, die bei 260—290° ohne Zersetzung destillirt, spec. Gew. 0,900—0,8950. Verbindet sich nicht mit saurem schwefligs. Natron. Dieser Körper gehört noch zur Amylreihe, da er beim Erhitzen mit Alkalien in Valeriansäure, Amylalkohol und etwas Valeral zerfällt. 3. Das Condensationsproduct $C_{10}H_{18}O$, welches gleichzeitig von Borodin, Riban und Kekulé entdeckt wurde Es ist ein Aldehyd, der sich mit saurem schwefligs. Natron verbindet und bildet eine ölartige Flüssigkeit von starkem aromatischen Geruche, die bei 195° siedet, spec. Gew. 0,862 bei 0° und 0,848 bei 20°. Bei der Oxydation giebt es eine Säure, $C_{10}H_{18}O_2$, die sich als identisch mit der Säure erwies, die Vf. früher als Isocaprinsäure beschrieben. Durch weitere Zersetzung dieser Producte erklären sich alle Phasen der Einwirkung des Natriums auf Valeral und die Bildung der früher (1864) beschriebenen Producte. Das Product $C_{20}H_{38}O_3$ entsteht aus dem polymeren Valeral durch Wasserelimination; der Amylalkohol und die Valeriansäure aus dem ersteren Producte durch Einwirkung von Natron; der Alkohol, $C_{10}H_{22}O$, entsteht durch H-Addition aus dem Aldehyd $C_{10}H_{18}O$; das hochsiedende Product n$C_{10}H_{18}O$ entsteht durch Polymerisirung von $C_{10}H_{18}O$. Durch Einwirkung hoher Temperatur, von Alkalien, Chlorzink, Salzs. etc. auf Valeral entstehen dieselben Producte.

Aus dem *Oenanthol* hat Vf. ganz ähnliche Producte erhalten. Bei der Einwirkung von festem Kalihydrat in der Kälte entstehen zwei polymere Oenantholе, das eine ist fest und krystallinisch, das andere ölförmig. Beide geben bei der Destillation Oenanthaldehyd und weitere Condensationsproducte unter Wasserausscheidung. Durch Einwirkung von Salzs. auf gewöhnlichen *Aldehyd* hat Vf. ein Condensationsproduct erhalten, welches sehr ähnlich ist mit dem von Wurtz (C.-Bl. 1872. 402) beschriebenen. Während aber der Körper von Wurtz bei der Destillation in Wasser und Crotonaldehyd zerfällt, gab das Product des Vf's. hauptsächlich nur gewöhnlichen Aldehyd. (Ber. Chem. Ges. 5. 481.)

N. Tawildarow, Ueber *Acediamin.* Vf. konnte diesen von Strecker entdeckten Körper weder aus Acetamid durch Einwirkung von Salmiak, noch aus Acetonitril durch Einwirkung von Ammoniak oder Jodammonium oder Acetamid und Salzsäure erhalten. Nach der Darstellungsweise Strecker's erhielt er nur ein Gemenge von HCl-Diacetamid mit Salmiak; er ist daher geneigt, das HCl-Acediamin für ein Gemenge von Diacetamid mit Salmiak zu halten.

Durch Erhitzen von Acetamid mit Aldehyd in zugeschmolzenen Röhren erhielt Vf. einen Körper von der Zusammensetzung $(NH.C_2H_3O)_2$, welcher grosse prismatische Krystalle bildet,

bei 169° schmilzt und sich theilweise beim Destilliren zersetzt; Säuren scheiden aus ihm Aldehyd aus. (Ber. Chem. Ges. 5. 477.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

A. Michaelis, Ueber die physikalische Möglichkeit der neusten *Hypothese Kekulé's über das Benzol;* Theoretische Betrachtungen über die C.-Bl. 1872. 404 citirten Anschauungen Kekulé's und die daselbst von Ladenburg gemachten Bemerkungen. (Ber. Chem. Ges. 5. 463.)

Beilstein und **Kuhlberg** haben versucht, von dem bei 41° schmelzenden *Chlorphenol* den Uebergang zu der Oxybenzoësäure zu machen. Sie wirkten auf den Aether desselben mit Natrium und Kohlensäure, konnten aber keine Säure erhalten. (Ber. Chem. Ges. 5. 478.)

V. Merz und **W. Weith**, Zur Kenntniss des *Perchlorphenols.* Dieser zuerst von O. Erdmann aus Isatin und von Laurent aus Trichlorphenol, sowie von Schützenberger durch Einwirkung von Chlor auf jodhaltiges Phenol erhaltene Körper wurde von den Vff. durch Einwirkung von 3 Thln. Phenol auf 1 Thl. Antimontrichlorür erhalten. Sie bestätigen die früheren Angaben über denselben: Das Perchlorphenol riecht bei gewöhnlicher Temperatur nicht, beim Erhitzen dagegen sehr stechend und bewirkt Husteureiz. Sein Staub veranlasst heftiges Niesen. Von Weingeist und Aether wird das Perchlorphenol sehr leicht, von Benzol mässig leicht, von kaltem Ligroin nur wenig gelöst. Die Löseungen reagiren sauer. Perchlorphenol von verschiedener Darstellung schmolz übereinstimmend bei 186—187°. Durch vorsichtiges Sublimiren erhält man die Perchlorverbindung in langen weissen Nadeln, sie geräth bei hoher Temperatur ins Kochen, fängt jedoch nach einiger Zeit unter Auftreten von Salzsäure an zu zerfallen. Das Perchlorphenol löst sich, wenn auch nur langsam, schon in kalter Soda- oder Pottaschenlösung; es wird aus diesen Lösungen, wenn sie stark verdünnt sind, durch Kohlendioxyd wieder grossentheils abgeschieden. Dargestellt wurden die Verbindungen *Kaliumperchlorphenylat*, $\Theta_6Cl_5\Theta K$, lange weisse Nadeln, in absolutem Alkohol und Aether löslich; *Natriumperchlorphenylat*, $\Theta_6H_5.\Theta Na$, u. *Ammoniumperchlorphenylat*, lange, dünne, biegsame Nadeln, leicht in Weingeist löslich. — Durch nascirenden Wasserstoff geht das Perchlorphenol in Monochlorphenol über, zersetzt sich mit conc. Schwefels., ohne eine Sulphosäure zu geben und giebt mit conc. Salpetersäure schon in der Kälte *Perchlorchinon* nach $\Theta_6Cl_5.\Theta H + \Theta = \Theta_6Cl_4\Theta_2 + HCl$. Mit conc. heisser Salpetersäure giebt es ausser Chloranil beträchtliche Mengen von Chlorpikrin. Mit Phosphorchlorid geht das Perchlorphenol in *Perchlorbenzol* über nach

$$\Theta_6Cl_5.\Theta H + PCl_5 = \Theta_6Cl_6 + P\Theta Cl_3 + HCl.$$

Es zerfällt beim Erhitzen unter Entwicklung von Salzsäure. Erhitzt man Kaliumperchlorphenylat, so wird ein Körper von der Formel $\Theta_6Cl_4\Theta$ erhalten, welcher ein *Perchlorphenylenoxyd* ist und nach der Gleichung $\Theta_6Cl_5.\Theta K = KCl + \Theta_6Cl_4\Theta$ entsteht. Die Vff. möchten wegen der ungemein schweren Flüchtigkeit dieser Verbindung die Formel verdoppeln und sich für die Structurformel

$$\Theta < \begin{matrix}\Theta_6Cl_4\\ \Theta_6Cl_4\end{matrix} > \Theta$$

aussprechen. Eine Dampfdichtebestimmung dieses Körpers war eben wegen seines hohen Siedepunktes nicht auszuführen. Das Perchlorphenylenoxyd wird von Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc. kaum gelöst, sehr leicht von kochendem Nitrobenzol, nur mässig von heissem Terpentinöl. Es krystallisirt aus diesen Lösungen in weissen, breiten, benzoësäureähnlichen Nadeln. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Perchlorphenylenoxyd geruchlos, erhitzt riecht es durchdringend stechend und krätzend. Es schmilzt gegen 320°, sublimirt in langen Nadeln und geht weit über dem Siedepunkte des Quecksilbers unverändert über. Es ist nur wenig reactionsfähig. Von Natriumamalgam und Wasser wird es nicht angegriffen, ebenso wenig von Phosphorchlorid, sogar nicht bei 240—250°. Kochende conc. Salpetersäure zerstört das Perchlorphenylenoxyd, obschon nur äusserst langsam, es entweichen Chlor u. Kohlendioxyd. Das Entstehen einer stickstoffhaltigen Substanz war nicht zu constatiren. Auch bei hoher Temperatur, sogar oberhalb 300°, wird die Verbrennung der Chlorverbindung durch Salpetersäure nicht leicht vollständig. — Auch das Perchlorphenol selbst zersetzt sich bei anhaltendem Kochen in ähnlicher Weise wie sein Kaliumsalz und man erhält nach $\Theta_6Cl_5.\Theta H = \Theta_6Cl_4\Theta + HCl$ Perchlorphenylenoxyd. (Ber. Chem. Ges. 5. 458.)

Beilstein und **Kuhlberg** haben durch Nitriren des bei 212° schmelzenden *Dinitronaphtalins* mittels Salpeterschwefels. zwei Trinitronaphtaline erhalten. Das eine schmilzt bei 208° und ist wahrscheinlich mit dem von Laurent identisch; das andere schmilzt bei 147°. (Ber. Chem. Ges. 5. 480.)

E. Grimaux, Ueber die Derivate des *Tetrachlornaphtalins* (C.-Bl. 1872. 421). Der früher erwähnte Glykol, $\Theta_{10}H_8Cl_4(\Theta H)_2$, bildet sich sehr leicht, wenn man das Tetrachlorid mit fein vertheiltem Bleioxyde und dem 30fachen Gewichte Wasser während einiger Tage am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt. Mit Chlorbenzyl giebt es einen Benzoësäureäther, $\Theta_{10}H_8Cl_2(\Theta\Theta_7H_5\Theta)_2$, der bei 148—150° schmilzt, der Essigsäureäther schmilzt bei 111°.

Erhitzt man Tetrachlornaphtalin mit einer Lösung von salpetersaurem Silber zum Kochen, so wird die Hälfte des Chlors als Chlorsilber eliminirt. Es bilden sich mehrere Substanzen in dieser Reaction, von denen Vf. zwei isolirt hat. Beide krystallisiren; die eine schmilzt bei 164—166° und die andere bei 193°. Das Studium dieser Körper ist noch nicht vollendet. (Ber. Chem. Ges. 5. 483.)

Popoff, *Oxydation der Ketone.* Das *Methylbenzylketon*, $C_6H_5.CH_2.CO.CH_3$, giebt beim Oxydiren Benzoësäure, *Aethylbenzylketon*, Benzoësäure und Propionsäure. (Ber. Chem. Ges. 5. 480.)

M. Kollarits und **V. Merz**, Neue *Synthese des Diphenylketons.* Benzoësäure und Benzol wurden zusammen mit Phosphorsäureanhydrid in Röhren eingeschmolzen u. längere Zeit auf 180—200° erhitzt. Die erkalteten Röhren zeigten eine dunkle Flüssigkeit und darunter eine zusammengebackene schwarze Masse; sie öffneten sich ohne Druck. Proben der Flüssigkeit ergaben auf dem Wasserbade ein schwer flüssiges, wie Geranien riechendes Oel. Der feste Körper besteht vorwiegend aus Phosphorsäure; alkalische Lauge hinterliess etwas organische, dunkle, feste Substanz. Die ölige Flüssigkeit kam unter Nachspülen und Auskochen mit Ligroin in einen Cylinder; sie wurde, um allenfalls noch vorhandene Benzoësäure zu entfernen, mit alkalischer Lauge ausgeschüttelt, dann abgehoben, filtrirt, auf dem Wasserbade von dem meisten Ligroin befreit und nun fractionirt destillirt. Zuerst destillirte noch zurückgehaltenes Ligroin, gegen 300° folgte, gewöhnlich unter fast constantem Sieden, ein nur wenig gelbliches Oel, zurück blieb ein ungemein hoch siedender, wenn erkaltet, starrer Rückstand. Das Oel hatte die Eigenschaften von noch nicht ganz reinem Diphenylketon; es erstarrte nach einiger Zeit von selbst in schönen Nadeln, augenblicklich durch ein Stäubchen Diphenylketon. Um die Substanz ganz rein zu haben, wurde sie in Ligroin gelöst und durch Verdunstenlassen wieder abgeschieden. Hierbei entstehen ungemein schöne lange, wasserhelle oder auch kürzere dicke Prismen, welche abgewaschen und durch Umkrystallisiren rein erhalten wurden. Diese Krystalle waren von denen des Diphenylketons aus Calciumbenzoat nicht zu unterscheiden. Beide Substanzen riechen völlig übereinstimmend, schmolzen bei 48—49° und siedeten constant bei 300°. Die Analyse gab Zahlen für die Formel $C_{13}H_{10}O$. Hiernach verhält sich das Benzol zur Benzoësäure, wenn Phosphorsäureanhydrid zugegen ist, wie sonst ein Alkohol zu Säuren. Der Benzolwasserstoff wird wie alkoholischer Wasserstoff eliminirt: $C_6H_5.H + C_6H_5.CO.OH = C_6H_5.CO.C_6H_5 + H_2O$. Benzoësäure, für sich allein mit Phosphorsäureanhydrid stark erhitzt, bleibt zwar nicht unverändert, liefert jedoch kein Diphenylketon; Benzol bleibt unverändert. — Versuche zur Erlangung von Methylphenylketon aus Essigsäure und Benzol unter dem Einflusse von Phosphorsäureanhydrid ergaben zwar die Reactionsfähigkeit auch dieses Gemisches, der gewünschte Körper war indess noch nicht zu erhalten. (Ber. Chem. Ges. 5. 447.)

G. Schmidt erhielt aus dem Nitroazobenzol durch Reduction mit Schwefelammonium das *Amidoazobenzol*, $C_6H_5.N_2.C_6H_5.NH_2$, identisch mit dem durch Umlagerung des isomeren Diazoamidobenzols entstehenden. Es ist somit der von Kekulé angenommene Uebergang einer Diazoverbindung zur Azoverbindung direct nachgewiesen. Neben dem Amidoazobenzol bildete sich auch Amidohydrazobenzol. (Ber. Chem. Ges. 5. 480.)

A. W. Hofmann und **A. Geyger**, Ueber einige *von den aromatischen Azodiaminen abstammende Farbstoffe.* 1. *Azodiphenylblau.* Wenn man gleiche Theile von Azodinaphtylamin und salzs. Anilin mit dem gleichen Gewichte Alkohol in zugeschmolzenen Röhren 4—5 Stunden lang auf 160° erhitzt, entsteht eine dunkelblaue zähflüssige Masse, aus welcher nach gehöriger Reinigung ein dunkelblaues, schwach krystallinisches salzsaures Salz erhalten wurde. Dieses ist in Wasser unlöslich, löst sich dagegen in Alkohol, besonders beim Erwärmen, ziemlich leicht auf. Die Lösung besitzt eine tief violettblaue Farbe; sie färbt Wolle und Seide, kann aber, was Glanz und Schönheit anlangt, mit den Tinten der substituirten Rosaniline nicht verglichen werden. In Aether ist das salzsaure Salz vollkommen unlöslich. Auf Zusatz von Natronlauge zu der conc. alkoholischen Lösung des Salzes scheidet sich die Base als ein dunkelbraunes Pulver aus, welches in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkohol und Aether mit rothbrauner Farbe löst. Auf Zusatz von Salzsäure färbt sich die alkoholische Lösung rein blau, während die ätherische Lösung unter Abscheidung des blauen salzsauren Salzes völlig farblos wird. In Gegenwart von Alkohol und freier Salzsäure mit granulirtem Zink behandelt, entfärbt sich die Lösung des Salzes, wird aber an der Luft wieder blau. Die Darstellung einer Leukobase in reinem Zustande gelang auf diese Weise nicht; sie wurde auch mit Ammoniumsulphid vergeblich versucht. Die Analyse dieses Salzes ergab $C_{18}H_{15}N_3,HCl$. Die Vff. nennen es Azodiphenylblau. Es entsteht in analoger Weise wie das Naphtalinroth aus Azodinaphtylamin und Naphtylamin (vergl. Hofmann, C.-Bl. 1869. 691) nach:

$$C_{12}H_{11}N_3 + C_6H_7N = C_{18}H_{15}N_3 + H_3N.$$

Die Salze des Azodiphenylblaues zeigen nur geringe Beständigkeit. Es wurden ferner dargestellt das *Jodhydrat*, welches sich kaum von dem Chlorhydrat unterscheidet, und das *Pikrat*, $C_{18}H_{15}N_3,C_6H_3(NO_2)_3O$, blaues Pulver, vollkommen unlöslich in Wasser und Aether,

nur äusserst spärlich löslich in siedendem Alkohol. Lässt man statt salzs. Anilins das Chlorhydrat des Toluidins u. Naphtylamins auf das Azodiphenyldiamin einwirken, so entstehen, wie dies nicht anders zu erwarten war, blaue Farbstoffe von ganz ähnlichen Eigenschaften, wie die des Azodiphenylblaues. Höchst wahrscheinlich enthalten diese Verbindungen beziehungsweise $C_{19}H_{17}N_3$ und $C_{22}H_{17}N_3$; diese Formeln sind indess durch die Analyse noch festzustellen. Die eben flüchtig angedeuteten Versuche der Farbenbildung waren noch nach einer anderen Richtung hin auszudehnen. Statt Toluidin und Naphtylamin auf Azodiphenyldiamin einwirken zu lassen, konnte man bei dem Versuche von einem Azoditolyldiamin ausgehen und dieses mit Anilin und Naphtylamin behandeln. Ein Azoditolyldiamin, welches dem Azodiphenyldiamin entspricht, ist bisher nicht erhalten worden. In Versuchen, die **Martius** wiederholt zur Darstellung dieser Verbindung ausgeführt hat, ist stets nur der isomere, durch Kochen zersetzbare Körper, *Diazoamidotoluol*, entstanden. Auch die Vff. sind in ihren Bemühungen, das wahre Analogon des Azodiphenyldiamins zu erhalten, nicht glücklicher gewesen. Wenn man Toluidin auf einer gesättigten Kochsalzlösung zum Schmelzen erhitzt und alsdann durch die Salzlösung einen raschen Strom von salpetriger Säure leitet, so erstarrt das Toluidin nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse, welche man durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol leicht reinigen kann. Auf diese Weise werden schön ausgebildete dunkelcitronengelbe Nadeln erhalten. Die Analyse gab die Formel $C_{14}H_{15}N_3$. Allein beim Kochen mit Salzs. zerlegte sich diese Substanz unter reichlicher Stickstoffentwicklung in Kresol und Toluidin nach: $C_{14}H_{15}N_3 + H_2O = C_7H_8O + C_7H_9N + 2N$. Der erhaltene Körper war also *Diazoamidotoluol* und nicht *Azoditolyldiamin*, welch letzterer nach wie vor zu entdecken bleibt. — Das Diazoamidotoluol giebt mit salzs. Anilin, Toluidin und Naphtylamin in alkoholischer Lösung bei 150° ebenfalls Farbstoffe. (Ber. Chem. Ges. **5**. 472.)

Maumené erinnert an seine früheren Versuche über *Invertzucker*, welcher nach ihm 3 Substanzen enthält. — Trockner Zucker verliert bei langem Erhitzen auf 100° Wasser u. bräunt sich nach und nach. Bei 158° liefert er eine kohlenähnliche Masse, welche $C_{12}H_8O_4$ enthält. Vf. nennt dieselbe *Caramelin*. (Ber. Chem. Ges. **5**. 483.)

Borodulin erhielt durch Einwirkung von salpeters. Silber auf *Rohrzucker* nur etwas *Invertzucker* und oxalsaures und Cyansilber, nicht, wie Maumené angiebt, einen optisch neutralen Zucker. (Ber. Chem. Ges. **5**. 477.)

Basarow theilt mit, dass er durch Erhitzen von Oxamid mit Phosgen auf 170—180° u. Extrahiren mit kaltem Wasser einen Körper von den Eigenschaften der *Parabansäure* erhalten hat. (Ber. Chem. Ges. **5**. 477.)

N. Tawildarow erhielt durch Einwirkung von Methylcyanamid, $CH_3.NH.CN$, auf Salmiak das *Methylguanidin* von der Constitution $C(NH.CH_3)(NH)(NH_2)$; das Platindoppelsalz desselben krystallisirt in schiefen Rhomben. (Ber. Chem. Ges. **5**. 477.)

7. Analytische Chemie.

C. Draper, Ueber die *Abscheidung des Arsens aus dem Arsenwasserstoffgase* durch Erhitzen bei der Marsh'schen Arsenprobe. Bei der Marsh'schen Arsenprobe soll man das entwickelte Arsenwasserstoffgas durch ein Rohr von schwer schmelzbarem Glas leiten und letzteres an einer Stelle erhitzen. Dadurch wird aber der Arsenwasserstoff nicht immer vollständig zersetzt. Wenn man das Gas durch eine Silberlösung leitet, so erhält man einen dunkelbraunen Niederschlag. Vf. hat festzustellen versucht, bis zu welchem Grade die Abscheidung des Arsens durch Erhitzen stattfindet. An Stelle des gewöhnlichen Marsh'schen Rohres wendete er ein sehr langes Rohr von schwer schmelzbarem Glase an und erhitzte dasselbe an 5 einzelnen Stellen durch Bunsen'sche Brenner. Unter Anwendung einer Arsenigsäurelösung von mässiger Stärke erhielt man hinter der ersten Lampe bald einen Metallspiegel; darauf entstand ein solcher bei allen übrigen Flammen der Reihe nach und nach Verlauf ½ Stunde hatte man bei 1 eine dicke, etwa 2 Zoll lange Arsenablagerung, bei 2 eine eben so lange, aber nicht so dick, eine noch schwächere bei 3, 4 und 5. Als man die Gasentwickelung sehr langsam verlaufen liess, wurde alles Arsen bei der ersten Flamme fixirt. In Fällen, wo man bei einer Prüfung auf Arsen zuletzt eine mässig conc. Lösung erhält und doch alles Arsen an einer Stelle zu haben wünscht, kann man sich des folgenden von dem Vf. angegebenen Verfahrens bedienen. Man nimmt ein Rohr von schwer schmelzbarem Glase und ¼ Zoll innerem Durchmesser und zieht dasselbe ungefähr in der Mitte zu einer ungefähr 2 Zoll langen und $^1/_{10}$ Zoll weiten Röhre aus, dann nimmt man ein gewogenes Bündel von 10—12 Stück etwa 2 Zoll langen und vollkommen reinen Platindrähten und schiebt dasselbe in den ausgezogenen Theil des Rohres, welchen es dicht ausfüllen muss. Das eine Ende des Rohres wird dann zu einer längeren und engen Röhre ausgezogen und rechtwinkelig umgebogen. Dieses Rohr benutzt man als Reductionsrohr und fügt es dem Arsenwasserstoffentwickelungsapparate an (vgl. Draper C.-Bl. 1872. 391). Das ausgezogene und rechtwinkelig umgebogene Ende des Rohres taucht in eine Lösung von salpeters. Silber. Nachdem man in dem Zersetzungsgefässe eine genügende Menge Wasserstoffgas entwickelt

hat, wird die Stelle des Reductionsrohres, welche zwischen der mit Platindrähten ausgefüllten Verengerung und der rechtwinkeligen Biegung liegt, durch eine Flamme erhitzt. Entsteht während 1/2 Stunde kein Arsenspiegel, so kann man die Apparate und Reagentien als rein betrachten. Hierauf setzt man einen Bunsen'schen Brenner unter die mit Platindraht ausgefüllte Verlängerung und bringt die arsenhaltige Flüssigkeit in das Zersetzungsgefäss. Nach kurzer Zeit beobachtet man an dem heissen Platindrahtbündel ein verändertes Ansehen; es wird äusserlich in Folge der Ablagerung von Arsen rauh und krystallinisch, und selbst wenn die arsenhaltige Lösung sehr stark ist und die Entwickelung des Gases sehr rasch vor sich geht, so erfolgt die Fällung des Arsens vollständig, indem bei der zweiten Flamme keine Spur von einem Arsenspiegel sich bildet und die Silberlösung unverändert bleibt. Das Drahtbündel wird nach dem Erkalten aus dem Rohre genommen und gewogen, wodurch sich die Gewichtsmenge des reducirten Arsens ergiebt, welche man auf arsenige Säure berechnet. — Es folgt nun die Umwandlung des auf dem Platin abgelagerten und mit demselben verbundenen Arsens in arsenige Säure. Man bringt zu diesem Zwecke das Drahtbündel in ein an dem einen Ende umgebogenes, beiderseits offenes Glasrohr und erhitzt die betreffende Stelle, während man Sauerstoff darüber leitet. Dadurch wird fast alles Arsen bei Dunkelrothgluth als arsenige Säure verflüchtigt und in dem kälteren Theile des Rohres condensirt. Ein kleiner Theil, der etwa zu dem offenen Rohre entweichen würde, kann durch Wasser aufgefangen werden, welches man in einem Kölbchen vorlegt. (Scient. Americ. 1872. 195 u. 211.)

De Lafollye, Verfahren zur *volumetrischen Bestimmung des Kupfers* mittels Cyankalium. Wenn man eine Lösung von schwefels. Kupferoxyd mit einer Lösung von Cyankalium versetzt, so bildet sich ein Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschusse des Cyankaliums wieder löst. Vf. gedachte zuerst, die Cyankaliumlösung als Normallösung zu benutzen. Der Zeitpunkt, wo der entstandene Niederschlag wieder in Lösung gegangen ist, lässt sich ziemlich leicht erfassen; keineswegs aber das Ende der Bildung desselben, zumal wenn er reichlich ist, weshalb das Verfahren modificirt werden musste. Wenn man auf das suspendirte Cyankupfer anstatt Cyankalium Ammoniak giesst, so löst sich der Niederschlag ebenfalls wieder, und die Flüssigkeit nimmt eine mehr oder weniger intensive blaue Farbe an; wo hingegen, wenn der Niederschlag vorher durch eine hinreichende Menge Cyankalium wieder gelöst worden war, die alkalische Cyankupferlösung durch Zusatz von Ammoniak in keiner Weise gefärbt wird. Aus diesem Versuche ergiebt sich, dass das Cyankalium zum Cyankupfer eine Verwandtschaft besitzt, welche die färbende Wirkung des Ammoniaks paralysirt, so dass, wenn man denselben im entgegengesetzten Sinne wiederholt, d. h. mit dem Ammoniak beginnt, die kräftig blau gefärbte Kupferlösung durch das Cyankalium vollständig entfärbt werden muss. Dies findet auch in der That statt, und das Resultat ist ein so scharfes, dass am Ende der Operation ein Tropfen einer sehr verdünnten Cyankaliumlösung die noch ziemlich deutlich gefärbte Flüssigkeit vollständig entfärbt. Man kann daher eine Lösung von weissem Cyankalium als Normalflüssigkeit zur sehr genauen Bestimmung des Kupfers anwenden, indem man durch sie das Kupferoxydammoniak entfärbt. Zur Darstellung der titrirten Flüssigkeit löst man eine kleine Menge reinen Kupfers, z. B. 1 Grm., in Salpetersäure auf. Dies ist die einzige auszuführende Wägung. Man färbt die erhaltene Lösung mit einem Ueberschusse von Ammoniak, verdünnt sie mit Wasser oder 100 oder 1000 C.-C. und bewahrt sie in einer Flasche mit eingeschliffenem Stopfen auf. In einer anderen Flasche bereitet man sich eine Lösung von Cyankalium. Hierauf giesst man eine beliebige Quantität der Kupferlösung in ein graduirtes Glasrohr und notirt den markirten Theilstrich. Nun setzt man allmälig von der Cyankaliumlösung hinzu und hört damit auf, sobald die Entfärbung vollständig ist. Wenn die dem zugesetzten Cyankalium entsprechende Anzahl von Theilstrichen kleiner ist, als die der Kupferlösung entsprechende, so verdünnt man die Cyankaliumlösung darnach; ist hingegen jene Anzahl grösser, so concentrirt man die Cyankaliumlösung, und verdünnt sie dann nöthigenfalls wieder. In der bequemsten Weise ist die Flüssigkeit titrirt, wenn die zur vollständigen Entfärbung der Kupferlösung erforderliche Menge Cyankaliumlösung dieselbe Anzahl von Theilstrichen der graduirten Röhre einnimmt, wie die Kupferlösung selbst. Verdünnt man die Lösung von 1 Grm. Kupfer auf 100 C.-C., so hat man eine Hundertel-Normalkupferlösung; verdünnt man sie auf 1000 C.-C., so ist die titrirte Flüssigkeit eine Tausentel-Normallösung. Letztere hat Vf. bei seinen Analysen benutzt. Die grosse Begierde, mit welcher das Cyankalium Wasser anzieht, gestattet zwar nicht, die zur Herstellung einer titrirten Lösung desselben erforderliche Menge des Salzes bei Luftzutritt abzuwägen; eine solche Lösung ist jedoch auf die so eben angegebene Weise sehr leicht zu bereiten. In einem gut verschlossenen Glasgefässe erhält sich die Flüssigkeit vollkommen. (C. r. **74.** 1104; Pol. J. **204.** 376.)

Yvon, Ueber die *volumetrische Bestimmung des Kupfers mittels Cyankalium.* Vf. bemerkt, dass die in der vorigen Mittheilung von De Lafollye angegebene Reaction bereits im J. 1859 von Buignet (Journ. Pharm. Chem. [3], **35.** 168) veröffentlicht worden sei, welcher auf dieselbe ein Verfahren zur Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure und der Cyanide ge-

gründet und gleichzeitig die umgekehrte Reaction angegeben habe. Nach LAFOLLYE's Angaben wird die Genauigkeit der Resultate durch die Gegenwart einer kleinen Menge von Eisen oder Zink nicht beeinträchtigt. Diese Behauptung ist aber nicht richtig. Vf. wollte vor einigen Monaten im Laboratorium der Ecole de Pharmacie die von BUIGNET angegebene Reaction zur Bestimmung des Kupfers anwenden, und der einzige Grund, weshalb er sein Verfahren bis jetzt nicht veröffentlichte, ist der, dass er kein Mittel zur Beseitigung des nachtheiligen Einflusses eines vorhandenen Zinkgehaltes finden konnte. Das Verfahren, welches er zu diesem Zwecke nunmehr anwendet, ist nachstehendes. Nachdem man eine Cyankaliumlösung dargestellt hat, titrirt man dieselbe auf Kupfer und auf Zink mittels Tausentel-Lösungen, welche man durch Auflösungen von je 1 Grm. dieser zwei Metalle in Salpeters. und Versetzen jeder Lösung mit überschüssigem Ammoniak bereitet. Zum Eingiessen der Normallösung von Cyankalium bedient man sich einer chlorimetrischen Bürette. Zunächst bestimmt man die zur Entfärbung von 50 C.-C. reiner Kupferlösung erforderliche Anzahl Theilstriche; dieselbe sei = 80. Hierauf vermischt man diese reine Kupferlösung mit 5, 10, 15, 20 u. s. w C.-C. Zinklösung. Die Anzahl der alsdann zur Entfärbung nöthigen Theilstriche Cyankalium ist grösser als 80; man notirt die den Ueberschuss repräsentirende Ziffer für jeden besonderen Fall, und da die Proportionalität verbleibt, so berechnet man daraus die einem bestimmten Volum Cyankaliumlösung entsprechende Zinkmenge. Zur Untersuchung einer Legierung, z. B. Messing, löst man 1 Grm. derselben in Salpeters. auf, setzt der Lösung einen Ueberschuss von Ammoniak zu, und ergänzt das Volum auf 1 Ltr. Zunächst führt man eine Bestimmung mit 50 C.-C. der Metallösung aus; es sei für die verbrauchten Theilstriche Cyankaliumlösung die Anzahl 90 gefunden worden, so repräsentiren diese sowohl das Kupfer als das Zink, daher der jedem dieser zwei Metalle zukommende Antheil ermittelt werden muss. Zu diesem Zwecke nimmt man nochmals 50 C.-C der Metallösung, säuert sie stark mit Schwefels. an, erhitzt sie zum Sieden und giesst unterschwefligs. Natron hinein. Dadurch wird alles Kupfer als Schwefelkupfer gefällt; man sammelt dasselbe auf einem kleinen Filter, wäscht es aus, löst es in Salpeters. auf, macht die Lösung ammoniakalisch und tirirt sie mit der Normallösung von Cyankalium. Die Anzahl der von letzterer erforderlichen Theilstriche ist geringer als vorher, und repräsentirt nur das Kupfer. Den Zinkgehalt erfährt man aus der Differenz. Vf. hat seine Untersuchungen auch auf die Fälle ausgedehnt, wo andere Metalle zugegen sind, deren Oxyde von Ammoniak gelöst werden; die Veröffentlichung dieser Arbeiten, sowie der bei der Bestimmung des Kupfers und Zinkes nach der so eben beschriebenen Methode zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln, behält er sich vor. (C. r. **74**. 1112; Pol. J. **204**. 378.)

L. A Buchner, *Prüfung des Brodes und Mehles auf Alaun.* Nach CARTER MOFFAT soll man hierzu eine aus Campecheholz bereitete Tinctur bereiten, welche das Vorhandensein von Alaun durch eine dunkelrothe Färbung verräth, während unverfälschtes Brod sich mit dieser Tinctur nur strohgelb färbt. Bei einer von dem Vf. vorgenommenen Prüfung dieser Methode zeigte sich, dass, wenn man auf mit dem Finger zusammengedrücktes Mehl einen Tropfen einer weingeistigen Lösung von Campecheholzextract fallen lässt, ein braungelber Fleck entsteht, wenn das Mehl alaunfrei ist. Ist aber dem Mehle Alaunpulver beigemengt, so nimmt der durch diese Tinctur erzeugte Fleck, wenn die Alaunmenge nicht weniger als 1—2 p. c. beträgt, eine graulichblaue oder graulichviolette Farbe an. Bei $^1/_2$ p. c. Alaungehalt war der von der Tinctur bewirkte röthlichgelbe Fleck mit einem graublauen Saume umgeben und auf dem Fleck selbst konnte man mittels der Loupe deutlich blaue Punkte erkennen; bei $^1/_4$ p. c. Alaungehalt war der Rand nicht mehr deutlich sichtbar, wohl aber konnten mittels Loupe kleine blaue Punkte im gelben Flecke wahrgenommen werden. Den Beobachtungen zufolge ist dies die äusserste Grenze der Wahrnehmung eines Zusatzes von Alaun zum Mehle nach dem erwähnten Verfahren. (Bair. Ind. u. Gew.-Bl. 1872. 151.)

8. Technische Chemie.

Heinr. Wieser, Zusammensetzung eines *entglasten Glases*. Durch einen in einer Glashütte ausgebrochenen Brand war die in den Häfen befindliche Glasmasse viele Stunden lang der Schmelzhitze ausgesetzt geblieben, in Folgen dessen eine theilweise Entglasung des Glases eintrat. Man fand in der grünen amorphen Glasmasse weisse körnige Ausscheidungen, welche sich beim Herausnehmen als aus radial angeordneten Krystallbüscheln zusammengesetzt darstellten. Zur Herstellung des Glassatzes wurde Glaubersalz benutzt, welcher Umstand auch den geringen Schwefelgehalt der Glasmasse erklärlich erscheinen lässt. Bei der Analyse des krystallisirten und amorphen Glases wurden nachfolgende Resultate erhalten. 100 Gewichtstheile des krystallisirten Glases, bei 100° C. getrocknet, enthalten: Kieselsäure 76,73, Thonerde 1,01, Eisenoxydul 0,57, Kalk 5,37, Magnesia 0,41, Manganoxydul 0,33, Kali 7,15, Natron 7,77, Schwefel 0,02. — 100 Gwthle. des unveränderten amorphen Glases enthalten: Kieselsäure 77,08, Thonerde 2,08, Eisenoxydul 0,22, Kalk 5,77, Magnesia Spuren. Manganoxydul 0,14, Kali 1,18, Natron 13,88, Schwefel 0,25. (Polyt. J. **204**. 390.)

Meidinger, Neue *Eismaschine zur Bereitung von Gefrorenem.* Vf. hat beobachtet, dass eine gesättigte Kochsalzlösung (1 Thl. Salz auf 3 Thle. Wasser), wenn sie mit gestossenem Eis zusammengebracht wird, ebenfalls letzteres schmilzt und dadurch eine Temperaturerniedrigung bis zu — 19° C. erzeugt. Dies benutzt er zur Construction einer weit bequemer zu handhabenden Eismaschine als die bisher gebräuchlichen, in denen man das feste Eis mit dem festen Salze mischen und fortwährend rühren muss. Um längere Zeit eine Temperatur von — 19° zu erhalten, muss man in das Gefäss überschüssiges Kochsalz bringen, damit sich die durch das geschmolzene Eis verdünnte Kochsalzlösung immer wieder concentrirt u. neue Portionen Eis unter Temperaturerniedrigung bis auf 19° schmelzen kann. Das Gefäss ist ein cylindrischer Blechtopf mit doppelten Wänden, deren Zwischenraum durch einen schlechten Wärmeleiter ausgefüllt ist. Von oben her wird über den Rand ein ringförmiges, an den Wänden siebförmiges Gefäss eingehängt, welches ungefähr bis zum dritten Theile der inneren Höhe eintaucht. Dieses dient zur Aufnahme von festem Kochsalze. Man bereitet sich zunächst eine gesättigte Salzlösung, indem man 1 Mass Salz mit 2 Mass Wasser zusammenrührt, und in das Blechgefäss bringt; dann wird das Eis in erbsengrosse Stücke zerschlagen, indem man es in einem Sacke von grober Leinwand mit einem Holzhammer tüchtig schlägt. Darauf wird es unter die Salzmischung gerührt und schliesslich das der Kälte auszusetzende Gefäss von oben hineingehängt. Maschinen dieser Art werden in der Blechwaarenfabrik von C. Beuttenmüller u. Co. in Bretten gefertigt und können auch von E. Cohn in Berlin, Hausvoigteiplatz 12, bezogen werden. Dieselben werden in 4 Grössen dargestellt im Preise von 2—5 Thlr. (Polyt. Journ. **204**. 409.)

C. Daniel, *Decorationsmalerei auf Zinnfolie.* Man breitet ein Stück Zinnfolie auf einer harten und glatten Unterlage z. B. auf einem dicken Glase aus, indem man die Oberfläche der Unterlage anfeuchtet, damit sich das Blatt besser ausbreiten lässt und an der Platte haftet. Auf der so erhaltenen glatten Metallfläche stellt man die in einfarbigem Tone oder in decorativer Manier gehaltene Oelmalerei her, wie auf Wänden oder Holz. Nach dem Trocknen lackirt man die Fläche, worauf die Malerei sammt ihrer Zinnunterlage von der Platte abgenommen wird. Sie lässt sich nun wie Tapete zusammenrollen und beliebig transportiren. Man überzieht sie mit einem wasserdichten Ueberzug, schneidet dann die Malerei aus und klebt dieselbe auf die zu decorirende Fläche. Es lassen sich auf diese Weise auch Vergoldungen sehr leicht anbringen, welche sich vor anderen Metallvergoldungen dadurch auszeichnen, dass sie der Oxydation widerstehen. (C. r. **74**. 1229.)

Ueber die krystallinische Dissociation,

von

P. A. Favre und C. A. Valson.*

Die Alaune bilden eine Gruppe von Salzen, die unter einander grosse Analogien besitzen: Sie werden durch Formeln ausgedrückt, die demselben Typus angehören und zeigen in Bezug auf ihre Krystalle eine Uebereinstimmung, die nichts zu wünschen übrig lässt. Daher eignen sich diese Salze ganz besonders für das Studium des in der Ueberschrift genannten Gegenstandes.

Die Vff. beabsichtigen alle bei der Erscheinung der krystallinischen Dissociation in Frage kommenden Verhältnisse der Reihe nach der Untersuchung zu unterwerfen. Die wichtigste und zumeist ins Auge fallende Seite dieser Vorgänge bieten die thermischen Verhältnisse dar, welche ein Maass für die gelöste, innere und äussere Arbeit abgeben. Allerdings giebt das Calorimeter nur das Gesammtresultat an und es ist nicht immer leicht, aus demselben die Antheile herauszufinden, welche den einzelnen Theilarbeiten zukommen. Ein zweites Element von Wichtigkeit bei den Erscheinungen der Dissociation bietet sich in den Raumverhältnissen dar. Wie die Vff. schon in früheren Arbeiten über krystallinische Dissociation gezeigt haben, ist die Auflösung eines Salzes von einer Contraction des Gesammtvolums begleitet; die Salze, welche die meiste Wärme entwickeln, erleiden zugleich auch die stärkste Contraction, und wenn das Salz beim Krystallisiren Wasser aufnimmt, so findet der

*Forts. von S. 81.

grösste Theil der Contraction bei der Krystallbildung selbst statt. Es kann daher vorkommen, dass ein grosser Theil der entwickelten Wärme eine Folge der Contraction ist. Dies ist sehr natürlich, wenn man bedenkt, eine wie grosse Kraft nöthig ist, um Flüssigkeiten zusammenzudrücken.

Wenn ein Salz sich löst, gehen zwei entgegengesetzte Erscheinungen nebeneinander her: Eine Dissociation der Moleküle, ausgeübt vom Wasser, und eine Wirkung entgegengesetzter Art von Seiten der Salzmoleküle auf das Lösungsmittel, welch letzterer Erscheinung die Vff. den Namen *Coercitivwirkung* geben. Die Contraction des Gesammtvolums, die Erhöhung des Siedepunktes, die geringere Spannung der durch die Lösung bei niederer Temperatur ausgegebenen Dämpfe bestätigen das Vorhandensein einer Einwirkung der letzteren Art.

In der vorliegenden Mittheilung beschränken sich die Vff. darauf, die Resultate ihrer ersten Untersuchungsreihe zu geben und einige Fragen aufzuwerfen, mit deren Lösung sie sich zu beschäftigen gedenken.

1. Thermische Wirkung bei der Lösung von 1 Aeq. Alaun in einer grossen Menge (ungefähr 1000 Aeq.) Wasser.

Tabelle I.

Alaune	Aequivalente	Calorien bei 8—11°	Calorien bei 19—21°
Kaliumalaun	474,5	— 9803	— 9883
Ammoniumalaun	453,5	— 9580	— 9631
Kaliumchromalaun	500,5	— 9651	— 9499
Ammoniumchromalaun	479,5	— 9628	— 9889
Kaliumeisenalaun	503,0	—16016	—
Ammoniumeisenalaun	482,0	—16571	—18060

Wie man sieht, ist die Einwirkung des Wassers bei den 4 ersten Alaunen und bei den Versuchstemperaturen nahezu die gleiche. Die beiden letzten Alaune dagegen erleiden eine grössere Dissociation; die Versuche mit dem Ammoniumeisenalaun zeigen überdies, dass bei höherer Temperatur (19—21°) eine noch grössere Dissociation erfolgt als bei niederer (8—11°).

2. Um den Einfluss zu erforschen, welcher durch verschiedene Quantitäten Wasser ausgeübt wird, behandelten die Vff. grosse Ueberschüsse der verschiedenen Alaune mit einer geringeren Menge Wasser, welche sich bei der Temperatur von ungefähr 20° vollständig damit sättigte. Folgendes sind die mittleren Resultate:

Tabelle II.

Alaune	Aequivalente	Calorien	Temperatur	Salzmenge in 100 Gr. Wasser
Kaliumaluminiumalaun	474,5	— 9627	19,5°	11,115 Grm.
Ammoniumaluminiumalaun	453,5	— 9692	20,1	11,255
Kaliumchromalaun	500,5	— 9706	20,2	20,910
Ammoniumeisenalaun	482,0	—18570	20,1	80,320

Es ergiebt sich hieraus, dass die Menge des Wassers keinen Einfluss ausübt, denn die Resultate sind dieselben wie in der vorigen Tabelle.

3. Bei der dritten Versuchsreihe, welche bei 20° ausgeführt wurde, trocknete man die Alaune vorher bei ungefähr 85°. Bei dieser Temperatur verhielten sich die verschiedenen Salze nicht gleich, indem sie das Wasser in sehr verschiedenen Zeiten abgaben. Der Ammoniumeisenalaun ist der einzige, welcher unterhalb 85° schmilzt und sich, nachdem er 49,72 p. c. oder 25 Aeq. Wasser verloren hat, mit viel zu grosser Langsamkeit und viel zu unvollkommen im Wasser wieder löst, um zu thermischen Untersuchungen benutzt werden zu können. Die anderen Alaune, bei höheren Temperaturen getrocknet, geben noch mehr Wasser ab und werden zuletzt ebenfalls schwer-, in kaltem Wasser selbst unlöslich. Um die ganze Menge der Hydratationswärme der Alaune, welche ungefähr noch 10 Aeq. Wasser enthalten, zu bekommen, muss man den Zahlen in der Columne (A) diejenigen Zahlen zuaddiren, welche den Wärmeeffect angeben, wenn man die 24 Aeq. enthaltenden Salze löst; dies sind die Zahlen der ersten Tabelle (s. o.), doch mit entgegengesetzten Zeichen.

Tabelle III.

Alaun getrocknet bei 85°	Noch vorhandenes Wasser ausgedrückt in Aeq.	Aequivalente	Calorien (A)	Hydratationswärme
Kaliumaluminiumalaun	10,00	348,50	12416	22047
Ammoniumaluminiumalaun	10,83	335,00	12093	21724
Kaliumchromalaun	11,67	389,50	3825	
Ammoniumchromalaun	10,75	360,25	4851	

Für die beiden ersten Alaune sind die Zahlen ziemlich übereinstimmend, und wenn das für den Kaliumammoniumalaun gefundene Resultat etwas grösser ist, so muss man bedenken, dass dieser Alaun beim Trocknen etwas mehr Wasser verloren hat als der zweite. Was die beiden letzten Alaune betrifft, für welche abweichende Zahlen gefunden wurden, so wird man, bevor man sich über die Bedeutung derselben Aufschluss geben kann, die Einwirkung der Wärme auf die violetten Chromalaune studiren müssen.

Die Resultate der letzten Versuchsreihe geben Anlass zu einigen Erörterungen. So lässt sich z. B. fragen, weshalb die beiden ersten Alaune, wenn sie nur noch 10 Aeq. Wasser enthalten, beim Auflösen mehr wie 12000 Cal. entwickeln. Die einfachste Erklärung scheint zu sein, dass das Salz, indem es sich löst, eine gewisse Anzahl von Wasseräquivalenten wieder aufnimmt, wodurch dann ein Freiwerden von Wärme erfolgen muss. Hiergegen lässt sich aber einwenden, dass ein solcher Vorgang eine Anomalie im Vergleich mit den gewöhnlichen Wirkungen der Auflösung wäre, wobei immer eine Dissociation erfolgt, während die Aufnahme von Wasser der Auflösung im Gegentheile eine Association wäre.

Eine zweite Reihe von Erscheinungen indess gestattet eine von der ersteren unabhängige Erklärung. Die Contraction nämlich, welche in der Regel bei der Auflösung von Salzen statthat, ist von einer beträchtlichen Wärmeentwickelung begleitet in Folge des grossen Widerstandes des Wassers gegen Zusammendrückung. Man weiss überdies, dass diejenigen Salze, welche die meiste Wärme entwickeln, auch die grösste Contraction veranlassen. Nach dieser Auffassung würde das Wasser auf den Alaun, der sich darin löst, zuerst eine dissociirende Wirkung ausüben, deren Resultat die Zerstörung des Krystallgebäudes ist, wobei sich das Krystallwasser der Flüssigkeit beimischt; dann würde das Salz seinerseits auf die Masse des Lösungsmittels eine Coercitivwirkung üben, die sich durch eine Zusammenziehung des Gesammtvolums zu erkennen giebt. Die erste Arbeit wäre von einer Absorption, die zweite dagegen von einer Entbindung von Wärme begleitet und das Calorimeter misst die Differenz beider Effecte. Kurz das Salz und das Lösungsmittel können vom mechanischen Gesichtspunkte aus als 2 molekulare Systeme aufgefasst werden, deren gleiche Gewichtsbedingungen von einander unabhängig sind; nach der Lösung würde sich dann ein einziges System bilden, dessen neues Gleichgewicht die Resultante der dissociirenden Wirkung des Wassers und der Coercitivwirkung des Salzes ist.

Noch ein anderer Umstand verdient hervorgehoben zu werden. Das Aequivalent eines jeden krystallisirten Alauns schliesst 24 Aeq. oder 216 Grm. Wasser in festem Zustande ein, welches, wenn es nicht verbunden wäre, ungefähr 17000 Cal. brauchen würde, um in den flüssigen Zustand überzugehen. Nun brauchen aber nach Tabelle I die krystallisirten Aluminium- und Chromalaune nur ungefähr 9500 und die krystallisirten Eisenalaune etwa nur 16,500 Cal. bei 8—11° und etwa 18000 Cal. bei 20°. Es liesse sich daher, wenigstens in Bezug auf die Aluminiumalaune fragen, ob nicht die latente Wärme des Wassers beträchtlich geringer wird, sobald dasselbe mit den Salzelementen der krystallisirten Alaune verbunden ist.

Das Verhalten der Chromalaune giebt zu anderen Erwägungen Anlass. Wenn man die Lösung eines violetten Chromalauns hinreichend lange im Sieden erhält, so wird dieselbe grün und krystallisirt nicht und die so modificirte Salzlösung giebt mit

Chlorbarium in der Kälte behandelt nur einen geringen Niederschlag. Filtrirt man die Flüssigkeit von demselben ab, so erhält man keine klare Flüssigkeit, vielmehr trübt sich dieselbe alsbald, indem die Abscheidung von schwefelsaurem Baryt allmälig und langsam fortschreitet, bis endlich alle Schwefelsäure niedergeschlagen ist. Dies erfolgt mit um so grösserer Langsamkeit, je niedriger die Temperatur ist. Die Vff. haben, um die Erscheinung in ihrem Verlaufe zu verfolgen, einer so veränderten Lösung eines violetten Chromalauns, deren Gehalt an Schwefelsäure bekannt war, nicht gleich die ganze zur Fällung nöthige Menge Chlorbarium, sondern succesive in 4 Theilen zugesetzt. Auf diese Weise ergab sich, dass die beiden ersten Viertel der Chlorbariumlösung unmittelbar und vollständig gefällt wurden, wobei die Flüssigkeiten sich rasch klärten; das dritte und vierte Viertel dagegen bewirkten eine langsame Fällung. Dies veranlasst die Vff. zu der Annahme, dass die Formel des grünen Chromsulphates $SO[Cr_2(SO_4)_2]$ ist, in welcher Formel sie die Verbindung $Cr_2(SO_4)_2$ als ein metallisches Radical, analog dem Uranyl U_2O_2 und dem Antimonyl Sb_2O_2 auffassen und mit dem Namen *Sulphochromyl* benennen. Die Schwefelsäure die in der Kälte durch die beiden ersten Viertel der Chlorbariumlösung gefällt wird, wäre dann die in dem Kalium- oder Ammoniumsulphat, sowie in dem Sulphat des Sulphochromyls enthaltene, wobei sich die entsprechenden Chlorüre bilden würden.

4. Um diese Ansicht einer Controle zu unterwerfen, wurden die thermischen Versuche in ähnlicher Weise ausgeführt, indem man die Wärmemengen, welche durch die Einwirkung der einzelnen Viertel der zur Fällung hinzugefügten Chlorbariumlösung frei wurden, gesondert bestimmte. Ein Aeq. eines jeden Alauns wurde in Wasser gelöst und durch Sieden in der oben erwähnten Weise modificirt, dann in das Calorimeter gebracht und in drei aufeinander folgenden Operationen erstens mit einem Ueberschusse von Chlorbarium, zweitens mit der ersten Hälfte und darauf mit der anderen Hälfte der zur vollständigen Fällung nöthigen Chlorbariumlösung, und drittens successive mit je einem Viertel der letzteren versetzt.

Tabelle IV.

Chromalaun	Ueberschüssiges Chlorbarium (A)	1. Hälfte	2. Hälfte	1. Viertel	2. Viertel	3. Viertel
Kaliumchromalaun	8251 Cal.	8142 Cal.	204 Cal.	4104 Cal.	4102 Cal.	146 Cal.
Ammoniumchromal.	7641					

Die Abweichung der beiden Zahlen in der Rubrik (A) erklärt sich vielleicht daraus, dass die beiden Alaune durch die Wärme nicht in gleicher Weise modificirt waren.

5. Die Zahlen der drei letzten Rubriken zeigen, dass die fällbare Schwefelsäure von beiden in dem Doppelsalze enthaltenen Sulphaten herrührt. Aber da, wie sogleich gezeigt werden wird, die Zersetzung des schwefelsauren Kalis durch Chlorbarium etwa 3300 Cal. giebt, muss die Fällung der Schwefelsäure des Sulphochromylsulphats, wenn dieses Salz allein vorhanden wäre, ungefähr 4900 Cal. geben, d. i. ebenso viel, als die Zersetzung des Chlorbariums durch freie Schwefelsäure, nämlich:

Tabelle V.

Schwefelsaures Kali, niedergeschlagen durch Chlorbarium, giebt	3357 Cal.
Schwefelsaures Ammoniak, niedergeschlagen durch Chlorbarium, giebt	3279 „
Freie Schwefelsäure, „ „ „ „	5053 „

6. In der folgenden Tabelle finden sich die Resultate verzeichnet, welche durch Auflösung von schwefelsaurer Thonerde in reinem Wasser oder in einer Lösung von einem Aeq. schwefelsauren Kalis, resp. schwefelsauren Ammoniaks, sowie durch Auflösung desselben bei 100° getrockneten Salzes erhalten wurden.

Tabelle VI.

Schwefelsaure Thonerde	Formeln	Aequivalente	Calorien	(A)*
gelöst in reinem Wasser	$(SO_4)_3Al_2$, 18 HO	333,5	4078	
gelöst in Wasser, enthaltend 1 Aeq. schwefels. Kali	„	„	3982	
gelöst in Wasser, enthaltend 1 Aeq. schwefels. Ammoniak	„	„	4064	
getrocknet bei 100°	$(SO_4)_3Al_2$, 6 HO	225,5	27997	23919

7. Die folgende Tabelle giebt die Resultate, welche durch Fällung von einem Aequivalente schwefels. Thonerde mittels drei Aeq. Chlorbarium erhalten wurden.

Tabelle VII.

3 Aeq. Chlorbarium auf 1 Mol.	1 Aeq. Chlorbarium	2 Aeq. Chlorbarium	3 Aeq. Chlorbarium
11877	3880	3895	3818

8. In der folgenden Tabelle sind die Zahlen zusammengestellt, die man erhielt, als man die verschiedenen Alaunlösungen, sowie die Lösungen ihrer constituirenden Salze unmittelbar nach der Bereitung und nach längerer Zeit mit Chlorbarium versetzte.

Tabelle VIII.

Alaune	Fällung sogleich nach d. Bereitung	Fällung nach 14 Tagen	Unmittelbare Fällung der constit. Salze	Fällung der constituirenden Salze nach 14 Tagen
Kaliumaluminiumalaun	15026	14944	14893	14902
Ammoniumaluminiumalaun	14888	14650	14812	14787
Kaliumchromalaun	14767	13623		
Ammoniumchromalaun	14636	13900		
Kaliumeisenalaun	18161	18092		
Ammoniumeisenalaun	18286	18399		

Aus diesen Zahlen ergiebt sich 1., dass weder die Alaunlösungen noch die Lösungen der constituirenden Salze durch längere Aufbewahrung eine Veränderung erleiden, ausgenommen die Chromalaunlösungen, welche durch die Aufbewahrung eine ähnliche Modification zu erleiden scheinen, wie durch Sieden; 2., dass die bei der Fällung der beiden Aluminiumalaune auftretende Wärmemenge fast genau ebenso gross ist, als die bei Anwendung ihrer constituirenden Salze erhaltene. Daraus folgt, dass diese Alaune, so wenig sie aus ihren constituirenden Bestandtheilen innerhalb einer wässrigen Lösung entstehen, auch in wässriger Lösung nicht bestehen können, nachdem sie zuvor durch Krystallisation erzeugt waren.** Zieht man von

* Diese Zahl wurde erhalten, indem man die entsprechende Zahl der 4. Rubrik um diejenige Wärmemenge verminderte, welche bei der Auflösung von 1 Aeq. schwefels. Thonerde mit 18 Aeq Wasser erhalten wurde. (Vergl. oben die Bemerkung über die Auflösung der bei 85° getrockneten Alaune.)

** Bei dieser Gelegenheit machen die Vff. darauf aufmerksam, dass bei den Eisenalaunen die Einwirkung des Wassers noch weiter geht. Denn bei diesen Salzen scheint nicht nur eine Dissociation der beiden constituirenden Sulphate, sondern sogar eine solche des Eisenoxydes stattzufinden. Auf diese dissociirende Wirkung des Wassers ist das Auftreten gewisser thermischer Vorgänge zurückzuführen, welche sich in den gemischten Lösungen verschiedener Salze abwickeln. Wenn man nämlich verschiedene Salze in einer grossen Menge Wasser löst, so sind mehrere Fälle möglich. Die Säuren und Basen können in ihrem thermischen Gleichgewichtszustande verbleiben, woraus eine thermische Neutralität der Salze resultiren würde. Es kann ferner dieser Gleichgewichtszustand in zweifach verschiedener Weise eine Aenderung erleiden: 1. Es können Erscheinungen der Association auftreten, wenn gewisse Salzelemente sich mehr und mehr der Einwirkung des Wassers, durch welches sie in Lösung erhalten werden, zu entziehen suchen; dieser Fall findet statt bei der Präcipitation von Salzen und hierbei tritt Wärmeentwickelung auf; 2. Es können im Gegentheile Erscheinungen stärkerer Dissociation auftreten, wenn die Salzelemente jeder gegenseitigen Einwirkung zu entgehen suchen; hierbei würde Absorption von Wärme eintreten.

den ungefähr 15000 Cal., welche man bei der Fällung der ersten 4 Alaune durch Chlorbarium erhält, die 3300 Cal. ab, welche bei der Fällung von schwefels. Kali oder schwefels. Ammoniak entwickelt werden, so bleiben 11700 Cal., die von der Fällung der in den Alaunen enthaltenen schwefels. Thonerde herrühren. Letztere Zahl stimmt fast genau mit der in Tabelle III verzeichneten überein. Dividirt man dieselbe durch 3, so resultiren 3900 Cal., welche Zahl die Wärmemenge ausdrückt, die der Fällung von 1 Aeq. Schwefels. aus der schwefels. Thonerde entspricht. Nun aber ergiebt die Fällung von Chlorbarium durch freie Schwefels. ungefähr 5000 Cal., also beträchtlich mehr. Anders ist es mit den Eisenalaunen, denn wenn man von den 18300 Cal. der letzten Tabelle ebenfalls 3300 Cal. abzieht, so bleiben 15000 Cal., welche durch 3 dividirt 5000 geben, also entsprechend der Fällung durch freie Schwefelsäure.

(Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber den Meteoriten von Ibbenbühren, von G. vom Rath. Dieser Meteorstein ist am 17. Juli 1870 in der Gegend von Ibbenbühren unter Detonation und Lichterscheinung niedergefallen und war von einem Bauer aufgehoben worden, der ihn später an Professor Heis in Münster übergab. Vf. beschreibt ihn genau. Die Form des Steines ist eine höchst charakteristische und, trotz zweier nur oberflächlicher und eines grossen Abbruches, deutliche. Die Oberfläche ist mit einer gleichmässigen schwarzen Rinde bedeckt, welche unter der Loupe viele feine Risse zeigt. Im Inneren ist die Masse auffallend licht, viel heller als die gewöhnliche Classe der Meteorsteine, die Chondrite. Der Stein besteht aus einer weissen bis graulichweissen körnigen Grundmasse, in welcher sehr zahlreiche, kleine und grosse Krystallkörner von lichtgelblich grüner Farbe liegen. Diese bilden die besondere Merkwürdigkeit des Steines, wenn man erwägt, wie selten im Allgemeinen in der Grundmasse der Meteorsteine ein deutliches Silicatkorn krystallinisch sich absondert. Das spec. Gew. rein ausgesuchter Krystallkörner wurde in 2 Versuchen 3,428 und 3,425 bei 15° C. gefunden. Beim Glühen verwandelt sich ihre lichtgrünlichgelbe Farbe in braun, es steigt gleichzeitig in Folge theilweise höherer Oxydation des Eisens der Gehalt. Vf. bestimmte in einem Versuche, bei welchem etwa 1—$1^1/_2$ Mm. grosse Stückchen angewandt wurden, die Gewichtszunahme = 0,88 p. c. Vor dem Löthrohre nur an feinen Spitzen zu einem schwarzen Email unter Aufschäumen schmelzbar. Ebenso schwer schmelzbar erweist sich die Grundmasse des Steines. Die Hitze, welche die Oberfläche des Meteoriten bei seinem Eintritte in die Atmosphäre erfuhr, muss demnach erheblich grösser gewesen sein als diejenige, welche man mit Hülfe des Löthrohres hervorbringen kann. Die Analyse sorgsam ausgesuchter Krystallkörner ergab folgende Mischung:

Kieselsäure	54,51	Oxyg.	29,07	
Eisenoxydul	17,53		3,89	11,82
Manganoxydul	0,29		0,06	
Magnesia	26,43		10,57	
Kalk	1,04		0,30	
Thonerde	1,26		0,59	
	101,06			

Die Krystallkörner sind demnach eisenreicher *Enstatit* oder *Bronzit*, $\left.\begin{matrix}Mg\\Fe\end{matrix}\right\} SiO_3$. Es findet kein einfaches Verhältniss der Moleküle der Magnesia und des Eisens Statt, was indess bei isomorphen Basen auch nicht erwartet werden kann. Rechnet man statt des Mangans eine äquivalente Menge Eisen, statt des Kalkes eine entsprechende Menge von Magnesia, so enthält dieser meteorische Bronzit auf 4 Mol. Eisen 11 Mol. Magnesia.

Die Grundmasse ist sehr feinkörnig, von etwas fettartigem Glanze, weiss oder lichtgrau, sehr mürbe, so dass die Herstellung eines mikroskopischen Schliffes nicht gelingen wollte. Auf der angeschliffenen Fläche sieht man keine metallisch glänzenden Theile, sondern nur die feinen schwarzen Schmelzlinien und -punkte. Unter dem Mikroskope erweist sich das Pulver der Grundmasse als gebildet ausschliesslich durch farblose Krystallbruchstücke, welche bei Anwendung von polarisirtem Lichte wechselnde Farben zeigen. Das spec. Gew. der Grundmasse, in kleinen Stückchen gewogen, ergab sich (bei 15°) in zwei Versuchen gleich 3,405 und 3,404; sie ist demnach nur sehr wenig leichter als die ausgesuchten Krystallkörner, wohl in Folge des etwas lockeren Gefüges der Masse. Zur Analyse wurde die Grundmasse möglichst von den Enstatitkörnern befreit; ganz war dieses unmöglich, da die Ausscheidungen, zu äusserster Kleinheit herabsinkend, augenscheinlich einen wesentlichen Theil der Masse bilden. Die zur Grundmasse verfliessenden Enstatitkörner sind nicht grünlichgelb wie die grösseren Ausscheidungen, sondern lichtgrau bis weiss. Zwei Analysen ergaben folgendes Resultat:

	I	II	Mittel	Oxyg.	
Kieselsäure	54,31	54,64	54,47	29,05	
Eisenoxydul	17,02	17,29	17,15	3,81	14,72
Manganoxydul	0,28	1,74	0,28	0,06	
Kalk	1,39		1,39	0,40	
Magnesia	26,06	26,18	26,12	10,45	
Thonerde	1,01	1,12	1,06	0,50	
			100,47		

Die Zusammensetzung der Grundmasse kann demnach als fast identisch mit derjenigen der ausgeschiedenen Krystallkörner betrachtet werden.

Die Constitution des Meteoriten von Ibbenbühren ist eine der einfachsten unter allen bisher untersuchten kosmischen Steinen. Chromeisenerz, welches sonst fast niemals in den Steinmeteoriten fehlt, ist hier nicht vorhanden Es würde nach dem Aufschliessen mittels kohlensauren Natriums als schwarzes Pulver zurückbleiben und sich so verrathen. Doch wurde keine Spur davon wahrgenommen. Ebenso wenig ist Magnetkies oder irgend eine andere Schwefelverbindung vorhanden; denn, nachdem eine grössere Menge des Steinpulvers mit reinster Salpetersäure anhaltend digerirt worden war, brachte Chlorbarium im Filtrate nicht den geringsten Niederschlag oder auch nur Trübung hervor. Hingegen scheint eine Spur von gediegenem Eisen vorhanden zu sein. Freilich gelang es nur, aus einer Menge von etwa 5 Grm. durch Ausziehen mit einem Magnetstabe ein einzelnes, mit dem blossen Auge kaum sichtbares Eisenpartikelchen zu erhalten. Es hatte dies kleine Körnchen in Folge beginnender Zersetzung einen gelbbraunen Fleck erzeugt. Schliesslich wurden noch einzelne, doch äusserst seltene, für das blosse Auge unsichtbare röthlichgelbe Körnchen mit glänzender Oberfläche erspäht, über deren Natur Näheres zu ermitteln, unmöglich war.

Noch verdient erwähnt zu werden, dass die Schmelzrinde sehr deutlich vom Magneten angezogen wird. Ein Theil des Eisenoxyduls der Bronzitverbindung ist demnach unter dem Einflusse des Sauerstoffes der Atmosphäre und der hohen Erhitzung in Magneteisen übergeführt worden. Diejenige Schmelzmasse, welche, die feinen Klüfte erfüllend, ins Innere des Steines gedrungen, erwies sich viel schwächer oder gar nicht merkbar magnetisch; offenbar weil dort die Schmelzmasse der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes entzogen war.

Der Stein von Ibbenbühren nimmt demnach eine ausgezeichnete Stellung unter allen bekannten Aërolithen ein, indem er wesentlich nur aus einem einzigen Silicate, Bronzit, besteht. Unter der grossen Zahl der bisher untersuchten Steine ist es nur ein einziger, der am 29. Juni 1843 bei Manegaum in Khandeish (Hindostan) gefallene, von Storey-Maskelyne untersuchte Aërolith, welcher, gleich Ibbenbühren, wesentlich nur aus Bronzit besteht. Zur Vergleichung darf hier die Mischung der Enstatitkörner aus dem Manegaum-Steine nach Maskelyne mitgetheilt werden:

Kieselsäure	55,70
Magnesia	22,80
Eisenoxydul	20,54
Kalk	1,32
	100,36

Für die Grundmasse fand M. eine nahe übereinstimmende Mischung, wie für die ausgeschiedenen Körner. Der Bronzit des indischen Aërolithen unterscheidet sich demnach von demjenigen dieses westphälischen nur durch den etwas grösseren Eisengehalt, sowie durch das Fehlen der Thonerde. Auffallender Weise giebt M. das spec. Gew. des von ihm untersuchten Bronzits nur zu 3,198 an, während man glauben sollte, es müsse wegen des bedeutenderen Eisengehaltes etwas höher sein, als dasjenige des Ibbenbührener Bronzits.

Nächst dem Steine von Manegaum ist auch der merkwürdige Meteorit von Shalka (Hindostan), gefunden 30. Novbr. 1850 (s. Rammelsberg, a. a. O. pag. 119, und G. Rose, Beschreibung und Eintheilung der Meteoriten, Abhandl. d. k. Akad. d. Wiss. 1863, pag. 122) dem westphälischen Steine nahe verwandt. Nach den neuen verdienstvollen Untersuchungen Rammelsberg's besteht Shalka zwar nicht ausschliesslich, aber doch wesentlich aus Bronzit, nämlich: Bronzit 86,43 p. c., Olivin 10,92, Chromeisen 2,11. Die chemische Zusammensetzung des Bronzits von Shalka kommt nun diesem noch etwas näher als die des Manegaum-Bronzits. Rammelsberg fand ihn nämlich wie folgt zusammengesetzt: Kiesels. 55,55, Eisenoxydul 16,53, Magnesia 27,73, Kalk 0,09, Natron 0,92.

Unter den terrestrischen Bronziten kommt keiner Varietät ein gleich hoher Eisenoxydulgehalt zu wie jenem kosmischen.

Man kennt demnach jetzt vier Meteorite, welche wesentlich nur aus je einem Silicate bestehen: Chassigny wird nur durch Olivin gebildet, Bishopsville nur durch Enstatit; während Manegaum u. Ibbenbühren aus Bronzit bestehen. (Berl. Monatsber. 1872. 27.)

Technische Notizen.

Französischer Fensterkitt, nach Rubau. 7 Pfd. Leinöl werden mit 4 Pfd. brauner Umbra etwa 2 Stunden lang gekocht und darnach 62 Grm. feingeschnittenes Wachs hineingerührt. Vom Feuer genommen, werden der Mischung noch $5^1/_2$ Pfd. Schlämmkreide und 11 Pfd. Bleiweiss

incorporirt. Dieser Kitt ist sehr dauerhaft und fest, selbst auf Rahmen, die vorher nicht grundirt wurden. (Polyt. Notizbl. **27.** 157.)

Mittel zum Tränken von Packleinwand. Hierzu bedient man sich der Metallseifen, welche durch Vereinigung von Fettsäuren mit einem Metalloxyde zu erhalten sind. Am vortheilhaftesten ist Eisenoxyd. Man lässt 2 Pfd. Schmierseife (Kaliseife) in heissem Wasser zergehen und löst in einem besonderen Gefässe Eisenvitriol in warmem Wasser auf. Durch Zusammenmischen beider Flüssigkeiten erhält man eine Eisenseife, welche sich als unlöslich abscheidet. Dieselbe wird ausgewaschen und getrocknet und dann in 3 Pfd. Leinöl aufgelöst, in welchem man schon vorher $^1/_8$ Pf. Kautschuk sich hat lösen lassen. Die hiermit bestrichene Leinwand ist gegen Feuchtigkeit undurchdringlich und besitzt ausserdem den Vorzug, dass sie nicht bricht. (Polyt. Notizbl. **27.** 157.)

Englische Patente. W. R. Lake für E. H. Potter, Newyork, *Leuchtgasfabrication.* Die unmittelbar aus dem in horizontalen Retorten erhitzten Rohmateriale kommenden Gase werden durch verticale, mit weissglühenden Ziegelstücken gefüllte Retorten geleitet, ehe sie den verschiedenen Reinigungsprocessen etc. unterworfen werden. — T. Ball, *Behandlung der Gewässer.* Die ammoniakhaltigen Flüssigkeiten werden mit Coaks, benutzter Gerberlohe, gut getrocknetem Lehm oder sonst einem absorbirenden Materiale und mit verdünnter Schwefelsäure vermengt. — E. E. de Lobstein, *Metallüberzüge.* Die metallischen Ueberzüge werden elektrolytisch niedergeschlagen, die die Metalloxyde (oder Salze) enthaltenden Lösungen werden während der Operation erwärmt. Das Ueberziehen wird mittels Elektrolyse bewerkstelligt. Die Bäder sind minder concentrirt als die üblichen. Als alkalische Flüssigkeit wird nur Aetznatron angewandt; als saure aber irgend eine passende Säure. — A. M. Clark für J. M. O. Tamin, Paris, *Nahrungsstoffe.* Phosphor oder Schwefel oder beide Substanzen enthaltende Körper, wie Vogeleier, Fischroggen, Ochsen- oder Schafhirn, Bohnen, Erbsen etc. werden extrahirt und die Extracte gewöhnlichen Speisen beigemengt. — A. H. Still und D. Lane, *Leuchtgas.* Der in gewöhnlicher Weise zu destillirenden Kohle wird ein Gemenge von Theer und einigen vegetabilischen Stoffen zugesetzt. — J. Burrow, *Behandlung von Cloakenstoffen.* Die in Kufen oder Bassins gesammelte Flüssigkeit wird, um die festen Theile niederzuschlagen, mit schwefels. Eisenoxydul u. Gyps behandelt. — H. Y. D. Scott, *Benutzung des zur Gasreinigung verwendeten Kalkes.* Der Kalk wird gebrannt, wodurch Kohlensäure ausgetrieben u. die Schwefelverbindungen oxydirt werden. Das resultirende Material besteht hauptsächlich aus Aetzkalk und schwefels. Kalk, welche man vermöge ihrer verschiedenen spec. Gew. leicht von einander trennen kann. (Ber. Chem. Ges. **5.** 487.)

Wanderversammlung Deutscher Agriculturchemiker etc. betr.

Die unterzeichnete, von der VII. Wanderversammlung zu Dresden 1871 gewählte Commission beehrt sich den Herren Interessenten zur Kenntniss zu bringen, dass der Beschluss der erwähnten Versammlung:

„inskünftige mit den Versammlungen der Deutschen Naturforscher und Aerzte als besondere Section sich vereinigen zu wollen,"

den Geschäftsführern für die vom 12. bis 18. August c. zu Leipzig tagende Naturforscherversammlung angezeigt werden mit dem Ersuchen, in das Programm der diesjährigen Versammlung eine

„Section für landwirthschaftliches Versuchswesen"

aufnehmen und mit den etwa erforderlichen Arrangements für diese Section den ältesten Vertreter der Agriculturchemie an dortiger Universität, Herrn Prof. Knop, betrauen zu wollen.

Die neu zu bildende Section wird sich in jeder Beziehung dem Grundgesetze und den Gewohnheiten der Naturforscherversammlung gemäss gestalten.

Wir laden hierdurch die Mitglieder und Freunde der bisherigen Wanderversammlungen zu zahlreicher Theilnahme nach Leipzig ergebenst ein.

Einer vorherigen Anmeldung zu haltender Vorträge bedarf es nicht.

Etwaige besondere Wünsche oder Anträge in Bezug auf die Versammlung wolle man dem mitunterzeichneten Prof. Nobbe in Tharand gefälligst zugehen lassen.

Göttingen, Tharand und Hohenheim, im Juni 1872.

W. Henneberg. F. Nobbe. E. Wolff.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 30. **Chemisches Central-Blatt.** 24. Juli 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

A. Genocchi, Ueber die *Intensität der Sonnenwärme in den Polargegenden*. (C. r. **74**. 1521.)

A. de la Rive und **E. Sarasin**, Untersuchungen über den *elektrischen Funken in verdünnten Gasen*, insbesondere über seine mechanische Wirkung. (C. r. **74**. 1141.)

J. M. Gaugain, Ueber die *elektromotorischen Kräfte*, welche bei der Berührung von Metallen mit inactiven Flüssigkeiten auftreten; Fortsetzung. (C. r. **74**. 1332.)

Th. du Moncel, Ueber die *Inductionsströme*, welche durch die Einwirkung von Magneten auf Inductionsspiralen erzeugt werden. (C. r. **74**. 1335.)

G. Salet, Ueber das *Leuchten des Joddampfes*. Joddämpfe lassen sich ähnlich wie ein fester Körper oder eine Flüssigkeit zur Rothgluth erhitzen und geben dann ein continuirliches Spectrum. Der Versuch wird leicht in folgender Weise ausgeführt: Man bringt in eine böhmische Glasröhre einige Jodkrystalle und erhitzt jene in einiger Entfernung davon zum Glühen. Dann entfernt man die Lampe und lässt den Apparat abkühlen. Nachdem im Dunkeln ein Glühen der Röhre nicht mehr wahrzunehmen ist, verflüchtigt man das Jod und bemerkt alsbald in dem vorher erhitzten Theile der Röhre ein von den Joddämpfen ausgestrahltes rothes Licht. In anderer Weise lässt sich der Versuch mit schönem Resultate folgendermaassen ausführen. Man schmilzt in eine Röhre von 8 Mmtr. Durchmesser eine feine Platinspirale, bringt etwas Jod in jene und schmilzt nach Austreibung der Luft zu. Dann verflüchtigt man das Jod in der Röhre und bringt die Spirale durch einen elektrischen Strom zum Glühen. Alsbald zeigt sich letztere von einer flackernden Flamme umgeben, deren Farbe aber durch Absorption etwas modificirt ist. (C. r. **74**. 1249.)

Lecoq de Boisbaudran, Ueber das *Spectrum des Wasserdampfes*. Das Spectrum wurde erzeugt, indem man den elektrischen Inductionsfunken in die mit Spuren von Wasserdampf gefüllte Geissler'sche Röhre schlagen liess. Man erhielt ein schönes weisses geschichtetes Licht, welches sich in vier breite neblige glänzende Gruppen und ausserdem in zwei andere weit schwächere neblige Streifen auflöste. (C. r. **74**. 1050.)

D. Gernez, Ueber die *Absorptionsspectren der Dämpfe des Selens, des Chlor- u. Bromselens, des Tellurs, des Chlor- u. Bromtellurs* sowie des *Bromjods* und des *Alizarins*. (C. r. **74**. 1190.)

L. Cailletet, Ueber den *Einfluss des Druckes auf die Gasspectren*. Vf. liess den elektrischen Funken durch Glasröhren schlagen, welche mit verschiedenen Gasen (Wasserstoff, atmosphärischer Luft, Stickstoff) gefüllt waren, wobei man den Druck allmälig zuletzt auf 40—50 Atmosphären steigern konnte. Es ergab sich, dass der elektrische Funke, welcher durch verdünnte Gase geht, beim Comprimiren derselben einen beträchtlichen Widerstand erleidet und dass bei allmäliger Zunahme des Druckes die Helligkeit des Funkens zunimmt. Bei 40 bis 50 Atmosphären hören die Entladungen auf. Mit steigender Compression erhöht sich der Glanz der Funken und zeigt sich in der Nähe der angegebenen Grenze wenigstens zwanzigmal so stark als bei gewöhnlichem Luftdrucke. Die Lichtstärke der hellen

Linien im Spectrum der Gase wächst gleichfalls mit dem Drucke und gegen 40 Atmosphären sind dieselben auf dem leuchtenden Grunde des Spectrums, welches sehr hell und nahezu continuirlich geworden ist, nicht mehr zu unterscheiden. (C. r. **74.** 1282.)

3. Anorganische Chemie.

L. Palmieri, Ueber das *atmosphärische Ozon.* Die Bestimmung des Ozongehaltes der Luft mittels Jodstärkepapieres ist deshalb unsicher, weil dabei der Bewegungszustand der Luft einen Einfluss übt. Dies ist schon von Houzeau und anderen Physikern beobachtet worden, welche fanden, dass die Färbung in bewegter Luft lebhafter ist als in ruhiger. Um diesen Fehler zu vermeiden, liess Vf. durch einen grossen Aspirator Luft durch eine Ozonpapier enthaltende Röhre strömen, so dass in jeder Stunde 15 C.-C. hindurchgingen. Dabei ergab sich, dass selbst nach 24 stündiger Einwirkung die Papiere noch keine wahrnehmbare Färbung erlitten hatten. Es folgt daraus, dass die Luft, indem sie durch eine Glasröhre strömt, ihre Eigenschaft, Ozonpapier zu bläuen, entweder ganz oder zum grössten Theile verliert. **Ch. Saint-Claire Deville** bemerkt hierzu, dass diese Beobachtung Palmieri's mit einer früheren von Houzeau in Einklang steht, welcher fand, dass Ozon, wenn es durch eine lange Glasröhre strömt, zum Theil zerstört wird; Houzeau suchte die Erscheinung durch Reibung des Gases an der Glaswand zu erklären. (C. r. **74.** 1266.)

A. Gillot reclamirt die Priorität in Bezug auf die Untersuchungen von Gruner (C.-Bl. 1872. 243) über die Einwirkung von *Kohlenoxyd auf das Eisen und dessen Oxyde*, da er schon am 3. Febr. 1868 etwas Aehnliches ausgesprochen habe. (C. r. **74.** 1049.)

Prinvault, Ueber die *Umwandlung der Pyrophosphate in Phosphate.* Wenn man Borsäure auf pyrophosphorsaures Natron in der Schmelzhitze einwirken lässt und die Schmelze nachher mit Wasser aufnimmt, so ist im letzteren gewöhnliches phosphorsaures Natron enthalten. Das Pyrophosphat hat also unter dem Einflusse der Borsäure 1 Aeq. Constitutionswasser aufgenommen. Versuche, die Einwirkung der Borsäure zu erklären, waren ohne entscheidende Resultate. Vielleicht bildet sich zuerst ein Phosphoborat, welches dann durch das Wasser in Borsäure und gewöhnliches Phosphat zersetzt wird; wenigstens gewinnt diese Ansicht durch folgende Versuche an Wahrscheinlichkeit. Wie bekannt, werden die Pyrophosphate durch Schwefelsäure in Phosphate umgewandelt und man nimmt an, dass bei dieser Reaction zuerst freie Pyrophosphorsäure entsteht, welche sich dann unter der Einwirkung des Wassers in gewöhnliche Phosphorsäure verwandelt. Um diese Ansicht zu prüfen, liess Vf. Schwefelsäurehydrat auf alkalische Pyrophosphate einwirken, indem er dabei gerade so verfuhr, wie bei der Darstellung eines zweifach-schwefelsauren Alkalis aus dem neutralen Salze. Als die Entwicklung der Schwefelsäuredämpfe aufgehört hatte, wurde das Product in durch Phosphorsäure angesäuertem Wasser gelöst; durch Abdampfung und Krystallisation erhielt man sodann ein Salz, dessen Analyse die Zusammensetzung $PO_5,2(SO_3,KO),HO + Aq$ ergab. Dasselbe Salz erhält man auch durch Behandlung von saurem phosphors. Kali mit Schwefelsäure nach der Gleichung:

$$2(PO_5,KO,2HO) + 2(SO_3,HO) = PO_5,2(SO_3,KO),HO + 2HO + PO_5,3HO.$$

Das Salz ist an der Luft unveränderlich, verliert bei 100° 1 Aeq. Wasser u. giebt das zweite erst bei Rothglühhitze ab, wobei es sich dann in Schwefelsäure und pyrophosphorsaures Kali zersetzt. Bei 200° kommt dem Salze also die Formel $PO_5,2(SO_3,KO),HO$ zu. Es nimmt beim Krystallisiren noch 1 Aeq. Wasser auf. Um die in diesem Salze enthaltene freie Säure darzustellen, wurde Phosphorsäure mit Schwefelsäure behandelt, wodurch man eine syrupartige unkrystallisirbare Flüssigkeit erhält, welche durch Wasser augenblicklich in dreibasische Phosphorsäure und Schwefelsäure zersetzt wurde. Die Flüssigkeit wird durch Eiweiss nicht gefällt, woraus folgt, dass man es hier nicht mit einem Gemenge, sondern mit einer wirklichen chemischen Verbindung, also mit einer Doppelsäure, zu thun hat, welche der in den obigen Alkalisalzen enthaltenen entspricht. Diese Säure entsteht durch Elimination von 2 Mol. Wasser aus der Phosphorsäure und der Schwefelsäure. Die Formel $PO_5,2(SO_3,HO)HO$ entspricht dem Verhalten der Säure gegen Wasser, durch welches sie, wie erwähnt, zersetzt wird. Phosphorsäure wird regenerirt, indem die Schwefelsäure (od. das Kaliumsulphat) durch eine äquivalente Menge von Wasser ersetzt wird. Wenn die Pyrophosphorsäure eines Pyrophosphates durch Schwefelsäure in Phosphorsäure umgewandelt wird, so liegt nach diesen Versuchen die Ursache davon in der Entstehung eines alkalischen Phosphosulphates; deshalb nimmt Vf bei der Einwirkung der Borsäure ein ähnliches Verhalten an. (C. r. **74.** 1249.)

Sidot, Darstellung von *krystallisirtem Phosphoreisen.* Vf. liess Phosphordampf in der Glühhitze auf Eisendraht einwirken und schmolz darauf das erhaltene Product in einem Tiegel. Dasselbe bildete nach dem Erkalten eine metallische, wie Gusseisen aussehende Masse und zeigte auf der Bruchfläche sehr schöne Krystalle, welche dem tetragonalen Systeme angehören. Diese besassen die Länge von 1 C.-C.; einige waren von der Farbe des Stahles, andere irisirend und besassen eine ausserordentliche Härte. Die Formel der

Verbindung ist der Analyse zufolge Fe_2P. Vom Magnete wurden sie angezogen. (C. r. **74**. 1425.)

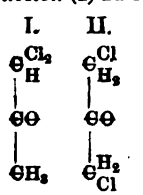
Daubrée bemerkt über dieses *krystallisirte Phosphoreisen* von Sidot, dass eine ähnliche Verbindung bereits vor einigen Jahren im Grossen von **Boblique** dargestellt worden ist, welcher in einem Hohofen bei Gegenwart von Eisen natürlichen phosphorsauren Kalk reducirte. Das so erhaltene Phosphür war in Bezug auf seinen metallischen Glanz u. seinen krystallinischen Zustand dem von Sidot ähnlich. Auch zeigte es sich stark magnetisch, doch waren die Krystalle nicht gut genug ausgebildet, um ihre Formen bestimmen zu können. (C. r. **74**. 1427.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

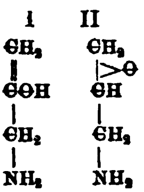
Berthelot, *Bildung von Acetylen durch dunkle elektrische Entladungen.* Das Acetylen entsteht, wie Vf. gezeigt hat, wenn der Dampf irgend einer organischen Verbindung von einer Reihe elektrischer Funken durchschlagen wird. Leitet man durch eine Babo'sche Ozonisationsröhre Wasserstoffgas, welches mit Dämpfen eines Kohlenwasserstoffes gesättigt ist, so erhält man ebenfalls Acetylen, aber nur in geringen Spuren. Neuerlich hat Vf. den Versuch mit einem Houzeau'schen Ozonapparate wiederholt, in welchem die Elektricität zwar nicht in grossen glänzenden, allein doch in leuchtenden, wahrnehmbaren kleinen Funken überströmt. Hierbei entstand auch nur eine geringe Menge, allein etwas mehr Acetylen als bei Anwendung des Babo'schen Apparates. Der Unterschied in der Production von Acetylen durch leuchtende und dunkle Entladung ist daraus zu erklären, dass im ersteren Falle die Temperatur sehr viel höher ist als im letzteren, und dass die Bildung von Acetylen aus Kohlenwasserstoff eben in hoher Temperatur erfolgt. Das Ozon wird dagegen durch Wärme zerstört. (C. r. **74**. 1462.)

Ad. Claus und **Nahmacher**, Ueber *Dichlorhydrin* und *Dijodhydrin.* Die von Carius herrührende Methode zur Darstellung des Dichlorhydrins durch Behandlung von Glycerin mit Chlorschwefel ist die empfehlenswertheste; je wasserfreier das Glycerin ist, desto glatter und ergiebiger verläuft die Reaction: $C_3H_8O_3 + 2S_2Cl_2 = C_3H_6Cl_2O + SO_2 + 2HCl + 3S$. Lässt man bei der von Watt (C.-Bl. 1872. 337) angegebenen Reaction (Oxydation durch Chromsäure) die warme Chromsäuremischung tropfenweise zufliessen, so tritt die stechend riechende, die Augen noch empfindlicher wie Akroleïn reizende Verbindung in grösserer Menge auf. Diese scheint jedoch nicht identisch mit dem von Fittig entdeckten *Dichloraceton* (I) zu sein, sondern die Constitution (II) zu haben:

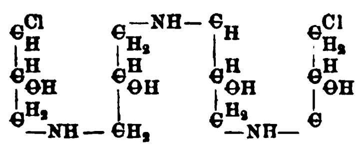


Bei tiefer gehender Oxydation des Dichlorhydrins entsteht unzweifelhaft *Chloressigsäure* und daneben Chlorwasserstoff und Kohlensäure (Ameisensäure nicht sicher). *Dijodhydrin*, $C_3H_6J_2O$, wurde von Nahmacher durch Umsetzung von Dichlorhydrin mit Jodkalium erhalten. Schwach gelb gefärbtes dickflüssiges Oel, spec. Gew. 2,4; —16 bis 20° zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrend, nicht unzersetzt zu destilliren: es giebt dabei Joddämpfe aus, ferner den Geruch nach Akroleïn und wahrscheinlich *Allylalkohol* und *Jodallyl.*

Mit wässrigem Ammoniak giebt Dichlorhydrin eine ölartige Base, wahrscheinlich *Glyceramin* (Berthelot und Luca), dem aber nicht die Formel $C_3H_9NO_2$, sondern wahrscheinlich C_3H_7NO (I oder II)



zukommt. Die Vff. nennen die Base *Glycidamin.* — Mit durch Ammoniak nahezu gesättigtem Alkohol ist die Reaction ganz anders: Man erhält neben Salmiak eine Substanz, welche wahrscheinlich identisch mit der von Reboul aus einfach chlorwasserstoffsaurem Glycidäther erhaltenen Verbindung ist. Formel $C_{12}H_{27}Cl_2N_3O_4$, deren Structurformel:



demnach sind aus 4 Mol. Dichlorhydrin 6 Chloratome ausgeschieden, an deren Stelle unter gleichzeitiger Bildung von 6 Mol. Salmiak drei zweiwerthige Imidgruppen, welche die Verbindung der vier Dichlorhydrinreste vermitteln, getreten sind. Die Vff. nennen die Substanz *Chlorhydrinimid;* Entstehungsgleichung:

$4C_3H_6Cl_2O + 9NH_3 = C_{12}H_{27}Cl_2N_3O_4 + 6NH_4Cl$. Das Chlorhydrinimid liefert bei der trocknen

Destillation, oder besser beim Erhitzen mit Kalk, neben Ammmoniak ein gelbes basisches Oel, dessen Geruch an Nicotin erinnert. (Ber. Chem. Ges. **5.** 353.)

Ad. Claus und **Kölver,** Ueber *Dichlorglycid.* Dem Dichlorglycid, nach Reboul's Methode durch Destillation von Trichlorhydrin über Kalihydrat dargestellt, kommt, wie Vff. glauben, am wahrscheinlichsten die Formel (I) zu und insofern theilen sie die Ansicht Henry's, dass dasselbe als eines der drei möglichen einfach gechlorten Allylchloride aufzufassen ist (C.-Bl. 1872. 261). Den beiden anderen Chlorallylchloriden würden die Formeln (II) und (III) zukommen):

I	II	III
CH_2	CH_2	$C{}^{H}_{Cl}$
‖	‖	‖
CCl	CH	CH
|	|	|
$C{}^{H_2}_{Cl}$	$C{}^{H}_{Cl_2}$	$C{}^{H_2}_{Cl}$

Die Hoffnung, durch Umsetzung des Dichlorglycids mit essigsaurem Silber einen Essigäther und aus diesem durch Verseifen den Allylalkohol $CH_2{=}COH{-}CH_2(OH)$ zu erhalten, schlug fehl: das Silbersalz reagirte fast gar nicht. Dagegen erfolgte mit essigsaurem Kali in alkoholischer Lösung leicht Umsetzung, allein man erhielt den Aether nicht völlig chlorfrei. Ob die Angabe von Henry, dass hierbei nur ein Chloratom zur Umsetzung gebracht werden könne, richtig ist, sollen weitere Untersuchungen von Kölver entscheiden. Durch Behandlung des Dichlorglycids mit Cyankalium in alkoholischer Lösung und nachherige Einwirkung von Kali erhielt man neben Ammoniak zwei Säuren, von denen die eine die Formel einer *Oxycrotonsäure* hat, die andere *Tricarballylsäure* ist. Letztere krystallisirt und schmilzt zwischen 158 und 159°. Die Entstehung der ersten Säure erklärt sich dadurch, dass sich zuerst durch Cyankalium *Cyanchlorglycid* bildet, welches sich dann beim Kochen mit Kali gegen die Hydroxylgruppe austauscht u. die Cyangruppe in die Carboxylgruppe verwandelt. Die auffallende Entstehung der Tricarballyls. scheint den Vff. nur durch Annahme einer Addition (vielleicht von Cyanwasserstoff, der mit der Ammoniakentwicklung beim Kochen der Cyankaliumlösung mit Dichlorglycid zusammenhängen könnte) zu erklären zu sein. Auch hierüber wird Kölver Näheres berichten. (Ber. Chem. Ges. **5.** 358.)

L. Henry, Untersuchungen über die *Glycerinderivate* (Forts.). Ueber die *Glycid-* und *Propargylverbindungen.* 1. Vf. hat früher (C.-Bl. 1870. 291) erwähnt, dass der Allylalkohol sich leicht mit unterchloriger Säure vereinigt und wahrscheinlich *Monochlorhydrin* giebt. Eine häufige Wiederholung des Versuches hat dies bestätigt. — *Aethylallyloxyd*, $(C_2H_5){-}(C_3H_5)O$, verbindet sich leicht mit wässriger, verdünnter unterchloriger Säure zu *Monooxäthylchlorhydrin*, $(C_3H_5)(C_2H_5O)(HO)Cl$, farblose, ziemlich dicke Flüssigkeit von schwach ätherartig erfrischendem Geruche, von stechendem heftigen Geschmacke; spec. Gew. 1,117 bei 11°, Siedep. 183—185° bei 758 Mmtr.; leicht in Wasser löslich, giebt mit rauchender Salpetersäure die nitrirte Verbindung $(C_3H_5)(C_2H_5O)Cl(NO_3)$. Auf Alkalien wirkt es nach Art des Dichlorhydrins ein und setzt sich in *Aethylglycid* um. Letzteres ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit von angenehmem ätherartigen Geruche, sehr stechendem Geschmacke, leichter als Wasser; spec. Gew. 0,94 bei 12°, Dampfdichte 3,46 (ber. 3,52); löst sich leicht in Wasser, verbindet sich lebhaft nach Art des Epichlorhydrins mit den Halogenwasserstoffsäuren; durch Fünffach-Chlorphosphor wird es in $(C_3H_5)(C_2H_5O)Cl_2$ verwandelt. — Diese beiden Körper sind schon von Reboul in einer grossen Abhandlung über die Glycidäther beschrieben, aber nicht im Zustande der Reinheit erhalten worden. Der Alkohol, $C_3H_5{<}^{HO}_{O}$, dessen Aethylglycid der Aethyläther ist, muss nach der Theorie bei Einwirkung von kaustischen Alkalien auf Monochlorhydrin entstehen, nach:

$$(C_3H_5)Cl(HO)_2 + KHO = KCl + H_2O + C_3H_5(HO)O.$$

Kaustisches Kali wirkt in der That sehr lebhaft auf Monochlorhydrin ein, jedoch hat Vf. bis jetzt bei dieser Operation das alkoholische Product, das wahrscheinlich in Wasser löslich ist, noch nicht gewinnen können. Den sog. *einfachen Aether des Glycids*, $\begin{matrix}(C_3H_5)O\\(C_3H_5)O\end{matrix}{>}O$, hofft Vf. durch Einwirkung von Alkalien auf das Additionsproduct der unterchlorigen Säure mit dem Allyloxyd selbst zu erhalten.

2. Ueber das *Dichlorglycid.* Vf. erkennt mit Befriedigung, dass Claus (s. d. vor. Art.) seine Anschauung über die Structur des Dichlorglycids, $CH_2.Cl{-}CCl{-}CH_2$ (C.-Bl. 1872. 261) theilt. In dem Dichlor- und Dibromglycid, $C_3H_4X_2$ im Allgemeinen ist eins von den Atomen X des Halogenkörpers tertiär, CX; dies ist das, welches sich leicht in der Form von Halogenwasserstoffs. eliminirt, das so zu sagen ein Atom Wasserstoff unter der Einwirkung von Alkalien in alkoholischer Lösung mit sich fortreisst, während zugleich die Allyl- oder zweiwerthige Verbindung eine *Allylen-* oder *Propargylverbindung*, d. h. vierwerthig wird; das andere Halogenatom X ist primär, CH_2X, und zwar deswegen, weil die Glycidderivate, wie die Allylderivate, leicht doppelte Umsetzung mit verschiedenen Metallsalzverbindungen eingehen, indem sie einfachsubstituirte, einfachgebromte oder einfachgechlorte Allylkörper bilden. Diese Annahme, die Vf. schon in seiner früheren Mittheilung aufstellt, hält er, als allgemein gegeben, aufrecht, ohne indess zu behaupten, dass sie nicht eine oder andere Ausnahme gestattet. Er fügt hinzu, dass die Doppelumsetzungen, wie vorauszusehen war,

im Allgemeinen leichter mit den Bromderivaten als mit den correspondirenden Chlorderivaten vor sich gehen, und hauptsächlich mit den Bromderivaten, mit denen er bis jetzt gearbeitet hat. Allylbromür bildet leicht Doppelumsetzung mit salpeters. Silber; es entsteht *Allylnitrat*, $\Theta_3H_5(N\Theta_3)$, ein flüssiger, farbloser, beweglicher Körper von stechendem Geruche; spec. Gew. 1,09 bei 10°, Siedep. 106°, Dampfdichte 3,54 (ber. 3,56); im Wasser unlöslich. Das *Dibromglycid* verhält sich ebenso; es giebt *einfachgebromtes Allylnitrat*, $(\Theta_3H_4Br)N\Theta_3$, farblose bewegliche Flüssigkeit von angenehmem ätherartigen Geruche, süsslichem stechenden Geschmacke. Dampfdichte 1,5 bei 13°, Siedep. 140—150°. Das a. a. O. erwähnte *einfachgebromte Allylacetat*, $(\Theta_3H_4Br)\Theta_2H_3\Theta_2$, ist eine farblose bewegliche, im Lichte wenig oder gar nicht gelb werdende Flüssigkeit von angenehmem erfrischenden ätherartigen Geruche, unlöslich in Wasser; spec. Gew. 1,57 bei 12°, Dampfdichte 5,8 (ber. 6,18), Siedep. 163—164°; reagirt weder auf Dreifach- noch Fünffach-Chlorphosphor; wird durch Einwirkung von kaustischen Alkalien in *einfachgebromten Allylalkohol*, $\Theta H_2—\Theta Br—\Theta H_2(H\Theta)$, verwandelt. Dieser ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit von angenehmem erfrischenden Geruche, die im zerstreuten Lichte nicht gelb wird, ein wenig flüchtiger als sein Acetat, siedet bei 155°, spec. Gew. 1,6 bei 15°; wird von Fünffach-Chlorphosphor unter Entwicklung von Salzsäure in *Monobromallylchlorür*, $\Theta H_2—CBr—\Theta H_2Cl$, verwandelt, das bei 120° siedet und die Dichte 1,63 bei 11° hat. Dieser Körper muss derselbe sein, welchen Reboul unter dem Namen *Chlorhydrobromglycid* beschrieben und durch Einwirkung von kaustischem Kali auf *Chlorodibromhydrin*, $(\Theta_3H_5)Br_2Cl$, erhalten hat. Ebenso wie sein Aethylderivat $(\Theta_3H_4Br)\Theta_2H_5\Theta$ wirkt der einfachgebromte Allylalkohol, $(\Theta_3H_4Br)H\Theta$, leicht auf kaustisches Kali in alkoholischer Lösung ein und bildet *Propargylalkohol*:

$$\begin{array}{c}\Theta_3H_4Br(\Theta_2H_5\Theta)\\ \Theta_3H_4Br(H\Theta)\end{array} + KH\Theta = KBr + H_2\Theta + \begin{array}{c}\Theta_3H_3(\Theta_2H_5\Theta)\\ \Theta_3H_3(H\Theta).\end{array}$$

Derselbe bildet sich auch als Nebenproduct bei der Bildung des einfach gebromten Allylalkohols, wenn festes kaustisches Kali auf einfach gebromtes Allylacetat einwirkt. Wenn die Reaction des Dibromglycids auf essigs. Kalium auch gestattet, leicht das einfach gebromte Allylacetat und zuletzt den Alkohol selbst, $(\Theta_3H_4Br)H\Theta$, zu erhalten, so verhalten sich die gechlorten Producte $\Theta_3H_4Cl_2$, $\Theta_3H_4Cl(\Theta_2H_3\Theta_2)$ und $\Theta_3H_4Cl(H\Theta)$ anders. Das Dichlorglycid giebt mit essigs. Kalium nur sehr wenig eines Productes, welches bei 140—145° siedet und das der Vf. für *reines einfachgechlortes Allylacetat*, $(\Theta_3H_4Cl)(\Theta_2H_3\Theta_2)$, hält. Hierbei theilt Vf. die Beobachtung mit, dass durch Einwirkung von Schwefelcyankalium auf Dichlorglycid leicht die Bildung von *einfachgechlortem Schwefelcyanallyl* eintritt.

3. *Propargylderivate.* Wenn man *Methylallyloxyd*, $(\Theta H_3)—(\Theta_3H_5)\Theta$ (entstehend durch Einwirkung von Allylbromür auf Natriummethylat, siedend bei 46°, spec. Gew. 0,77 bei 11°, Dampfdichte 2,40, ber. 2,48) in das bei 185° siedende Dibromür verwandelt und letzteres durch festes Natronhydrat in *einfachgebromtes Methylallyloxyd*, $(\Theta H_3)(\Theta_3H_4Br)\Theta$ (Flüssigkeit von 1,35 spec. Gew. bei 10°, Dampfdichte 5,00, ber. 5,21, Siedep. 115—116°), so entsteht nebenbei in nicht unbedeutender Quantität *Methylpropargyläther*, $(\Theta H_3)(\Theta_3H_3)\Theta$, welcher in reinem Zustande bei 61—62° siedet, das spec. Gew. 0,83 bei 12,5° und die Dampfdichte 2,33 (ber. 2,41) hat. — *Aethylpropargyläther*, $(\Theta_2H_5)(\Theta_3H_3)\Theta$, entsteht leicht aus Aethyl-Allyloxydbromür durch Behandl. des letzteren mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat. *Amylpropargyläther*, $(\Theta_5H_{11})(\Theta_3H_3)\Theta$, ebenso dargestellt, ist eine klare farblose, aber wenig riechende Flüssigkeit, in Wasser unlöslich, spec. Gew. 0,84 bei 12°, Dampfdichte 4,35 (ber. 4,67), Siedep. 140—145°. Wird *Phenylallyloxyd*, $(\Theta_6H_5)(\Theta_3H_5)\Theta$ (erhalten durch Einwirkung von Θ_3H_5Br auf Natriumphenylat) mit Brom behandelt, so verbindet sich letzteres nicht nur mit Θ_3H_5, sondern übt noch eine substituirende Wirkung auf die Gruppe Θ_6H_5 aus. Den Phenylpropargyläther hat Vf. noch nicht erhalten können.

4. *Diallylderivate.* Wenn man in einer Retorte im Oelbade *Allyltetrabromür*, $\Theta_3H_5Br_2—\Theta_3H_5Br_2$, über Stücken von kaustischem Kali erhitzt, so setzt es sich zu einer farblosen Flüssigkeit um, die dichter als Wasser ist. Das Product siedet nicht constant und verbindet sich lebhaft mit Brom. Es schliesst aller Wahrscheinlichkeit nach einfach gebromtes Diallyl, $\Theta_3H_4Br—\Theta_3H_4Br$, ein. Mit alkoholischem Kalihydrat behandelt, giebt es eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, spec. Gew. 0,798 bei 12°, Siedep. 85°, Dampfdichte 2,76, mit sehr leuchtender und russender Flamme brennend, sich energisch unter Explosion mit Brom verbindend, mit den Reagentien auf Propargylverbindungen die charakteristischen Reactionen derselben gebend. Dieser Kohlenwasserstoff, welcher im Aeusseren dem Benzol analog ist und auch der Formel Θ_6H_6 (welche die Dampfdichte 2,69 verlangt), entspricht, scheint nichts Anderes als *Propargyl*, $(\Theta_3H_3)_2$, oder *Diallylen* zu sein. (Ber. Chem. Ges. **5**. 449.)

Laurence, Ueber eine Verbindung der *Zinnsäure mit wasserfreier Essigsäure.* Wenn man in einer zugeschmolzenen Röhre ein Gemenge von 2 Thln. wasserfreier Essigsäure und 1 Thl. bei 100° getrockneter Metazinnsäure 2—3 Stunden lang auf 150° erhitzt, so erhält man eine syrupartige Flüssigkeit, welche beim Erkalten in langen Nadeln krystallisirt. Diese Krystalle entsprechen der Formel $Sn\Theta_2[(\Theta_2H_3\Theta)_2\Theta]_2$. Durch Waschen mit wasser-

freiem Aether geben sie 2 Mol. Essigsäure und besitzen nachher die Zusammensetzung $Sn_2O_2(C_2H_3O)O$. Endlich durch Behandlung mit Wasser erhält man $SnO_2(H.C_2H_3O)O$. (C. r. **74**. 1524.)

A. Clermont, Darstellung von *Trichloressigsäure aus Chloralhydrat.* Das Chloralhydrat lässt sich direct durch übermangansaures Kali oxydiren und in Trichloressigsäure überführen, welche sich mit dem in der Flüssigkeit verbleibenden Kali verbindet. Mischt man gleiche Aeq. der conc. Lösung beider Substanzen, so tritt bald eine sehr lebhafte Reaction ein, welche man durch Abkühlung in einer Kältemischung mässigt; die Masse schäumt stark auf, die filtrirte Flüssigkeit giebt weisse glänzende Nadeln von neutralem trichloressigs. Kali. Wendet man die doppelte Menge von Chloralhydrat an, so erhält man das saure Salz. (C. r. **74**. 1492.)

A. Clermont, Ueber *trichloressigsaure Salze* (vgl. C.-Bl. 1872. 372). Das Ammoniaksalz, $NH_4O,HO,2(C_4Cl_3O_3)$, bildet schöne oktaëdrische durchscheinende Krystalle, ähnlich wie das Kalisalz; es lässt sich unverändert bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahren, stösst bei gelindem Erwärmen reichliche Dämpfe von Trichloressigsäure aus, während ein grosser Theil des Ammoniaks in Salmiak übergeht. — Das saure Thalliumsalz, $TlO,HO,2(C_4Cl_3O_3)$, bildet schöne durchscheinende Oktaëder, ähnlich dem sauren Kali- und Ammoniaksalze. Neutrales Thalliumsalz, $TlO,C_4Cl_3O_3$, bildet sehr zerbrechliche prismatische Nadeln. (C. r. **74**. 1491.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

Berthelot und **Bardy**, Ueber die *Umwandlung von Aethylnaphtalin in Acenaphten.* Das Aethylnaphtalin, dargestellt von Fittig und Remsen durch Einwirkung von Jodäthyl und Natrium auf Bromnaphtalin (C.-Bl. 1870. 562) kann durch die Formel $C_4H_4.C_{20}H_8$ ausgedrückt werden, wonach es als eine Verbindung von Aethylen mit Naphtalin erscheint. Es differirt um 2 H von den Acenaphten $C_4H_2.C_{20}H_8$, welches Berthelot in Form eines schön krystallisirten Körpers durch Einwirkung von Aethylen oder Acetylen auf Naphtalin in der Rothglühhitze erhielt; es findet sich übrigens auch im Steinkohlentheer. Die Vff. haben eine Umwandlung der ersten Verbindung in die letztere sowohl auf pyrogenem als auch auf nassem Wege erreicht. 1. Aethylnaphtalin durch eine lebhaft rothglühende Porcellanröhre geleitet, zersetzt sich dabei vollständig, während es eine schwach rothglühende Glasröhre ohne bemerkbare Veränderung passirt. Bei lebhafter Rothgluth entsteht eine grosse Menge Naphtalin und auch etwas Acenephten. Letzteres isolirt man durch fractionirte Destillation und darauf folgende langsame Sublimation bei 100°, wodurch man es ganz rein in Gestalt glänzender Nadeln erhält. 2. Aethylnaphtalin wurde mit 2 Aeq. Brom auf 180° erhitzt. Man erhielt eine Flüssigkeit, welche sich durch Destillation nicht reinigen liess. Da es dem Vf. nur darauf ankam, die Gegenwart von Acenaphten nachzuweisen, so wurde das rohe Product bei 100° mit alkoholischem Kali behandelt. Nach 12stündiger Reaction trennte man die Flüssigkeit von dem entstandenen Bromkalium, versetzte letztere mit Wasser und trocknete die dabei sich am Boden des Gefässes abscheidende schwerere Schicht. Diese wurde der fractionirten Destillation unterworfen, wobei man nur flüssige Körper erhielt. Jede Fraction, besonders die bei 300° übergehende, wurde mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung behandelt, wodurch man in allen Fällen einen reichlichen aus Pikrinsäure, verbunden mit Kohlenwasserstoffen bestehenden Niederschlag erhielt. Die bei 300° übergehende Fraction gab ein rothes Pikrat, ähnlich dem des Acenaphtens. Man zersetzte dasselbe mit Ammoniak und erhielt eine Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit Krystalle absetzte. Nachdem man letztere abgepresst und durch Sublimation gereinigt hatte, lieferten sie mit Dinitrooxanthracen die für das Acenaphten charakteristischen Nadeln. Letzteres muss also aus dem Bromäthylnaphtalin regenerirt worden sein nach $C_4H_3Br.C_{20}H_8 + KHO_2 = C_4H_2.C_{20}H_8 + KBr + H_2O_2$. (C. r. **74**. 1463.)

L. Dusart und **Ch. Bardy**, Zur Geschichte der *Phenole.* Die Vff. kommen noch einmal auf ihre früheren Mittheilungen über diesen Gegenstand (C.-Bl. 1871. 819.) zurück und besprechen namentlich die von ihnen realisirte Regeneration des Phenols aus Phenylchlorür. Letzteres zersetzt sich mit einer wässerigen Natronlösung erst über 300° und das einzige Product dieser Reaction soll Phenol sein. Auf ähnliche Weise sollen Kresylchlorür und Naphtylbromür in Kresol und Naphtol übergehen. Ferner sulphophenolsaures Natron soll mit Wasser und Chlorbarium auf 240° 4 Stunden lang erhitzt ebenfalls Phenol geben. Endlich halten sie auch ihre Angaben über das Diphenylamin gegenüber den Einwendungen von Ch. Girard und G. de Laire (C.-Bl. 1872. 238) aufrecht. (C. r. **74**. 1050.)

Ch. Girard und **G. de Laire** bemerken in Bezug auf die *Entstehung des Diphenylamins:* Wenn man bei hoher Temperatur (280—300°) oxyphenylsulphosaures Natrium auf Anilin einwirken lässt, so entsteht eine gewisse Menge Diphenylamin. Dusart und Bardy meinen, dass dieses wenigstens einen seiner Phenylreste dem Phenol des Oxyphenylsulphats entnimmt. Die Vff. dagegen halten diese Erklärung der Reaction für irrig, indem sie annehmen, dass das Diphenylamin sich ausschliesslich auf Kosten des Anilins bildet. D. und

B. behaupten ferner, durch Einwirkung von oxyphenylsulphosaurem Blei oder Natrium auf Cyankalium *Benzonitril* erhalten zu haben; die Vff. haben diesen Versuch mit durchaus negativem Resultate wiederholt. Endlich kündigen D. und B. an, dass es ihnen gelungen sei, Diphenylamin und Anilin durch Einwirkung von Phenylchlorür auf Chlorammonium zu erzeugen; auch dieses haben die Vff. durch Wiederholung nicht bestätigen können. Da D. und B. nun die Richtigkeit ihrer Versuche aufrecht erhalten wollen, so ersuchen die Vff. die Akademie, eine Commission zu ernennen, um die Frage zur endgiltigen Entscheidung zu bringen. (C. r. **74.** 1254.)

G. Vogt und **A. Henninger**, Ueber die *Synthese des Orcins.* (C. r. **74.** 1107; C.-Bl. 1872. 405.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Griessmayer, Ueber die *Assimilation von Ammoniak durch Hefe.* Nach Pasteur vermag der Hefepilz den zu seinem Wachsthume nöthigen Hefestoff aus Ammoniaksalzen zu entnehmen. Dies hat Liebig bestritten und führt u. a. an, dass aus einer Verminderung des Ammoniakgehaltes in der gährenden Flüssigkeit, wie solche von Pasteur beobachtet worden ist, auf eine Assimilation des Ammoniaks nicht geschlossen werden dürfe, da Pasteur das Ammoniak aus der gegohrenen Flüssigkeit durch Kochen mit gebrannter Magnesia ausgetrieben habe und durch diese das Ammoniak aus vorhandener phosphorsaurer Ammoniakmagnesia nicht frei gemacht werde (C.-Bl. 1871, 735.). Vf. hält jedoch diesen Einwand für nicht gerechtfertigt; denn wenn man phosphorsaure Ammoniakmagnesia mit Wasser und gebrannter Magnesia koche, so werde in der That das Ammoniak ausgetrieben. Ja selbst beim Kochen mit Wasser allein ohne Zusatz von Magnesia beginne schon nach einigen Minuten Ammoniak aus der Verbindung zu entweichen. (C. r. **74.** 1202.)

S. Arloing, Untersuchungen über die *Natur der Blutkügelchen.* (C. r. **74.** 1256.)

Boussingault, Ueber den *Eisengehalt verschiedener vegetabilischer und animalischer Substanzen.* Vf. theilt folgende Tabelle mit, welche den Eisengehalt bei festen Körpern in 100 Grm. und bei Flüssigkeiten in 1 Ltr. Substanz giebt.

Ochsenblut	0,0375 Grm.	Weizenbrod	0,0048 Grm.
Schweineblut	0,0634 „	Mais	0,0036 „
Ochsenfleisch	0,0048 „	Reis	0,0015 „
Kalbfleisch	0,0027 „	Bohne	0,0074 „
Fischfleisch (Merlan)	0,0015 „	Linse	0,0083 „
Merlan (ganzes Thier)	0,0082 „	Hafer	0,0131 „
Frische Gräten des Merlans	0,0100 „	Kartoffeln	0,0016 „
Gräten d. Schellfisches, lufttr.	0,0372 „	Rübe	0,0009 „
Stockfisch, entsalzen	0,0042 „	Blätter der Rübe	0,0066 „
Kuhmilch	0,0018 „	Aepfel	0,0020 „
Hühnerei, ohne Schale	0,0057 „	Spinat	0,0045 „
Schnecke, ohne Gehäuse	0,00[illegible]6 „	Kohl, Strunk	0,0009 „
Gehäuse der Schnecke	0,0298 „	Kohl, grüne Blätter	0,0039 „
Ochsenknochen, frisch	0,01[illegible]0 „	Champignon	0,0012 „
Schafknochen	0,0209 „	Heu	0,0078 „
Ochsenhorn, trocken	0,0083 „	Weizenstroh	0,0066 „
Schwarzes Menschenhaar	0,0755 „	Meergras	0,0548 „
Pferdehaar	0,0507 „	Rothwein von Beaujolais	0,0109 „
Taubenfeder	0,0179 „	Weisswein aus dem Elsass	0,0076 „
Schafwolle	0,0402 „	Bier	0,0040 „
Kaninchenhaut, frisch enthaart	0,0039 „	Seine-Wasser (filtrirt)	0,00040 „
Kaninchenhaar	0,0210 „	Marne-Wasser	0,00105 „
Maus (ganzes Thier)	0,0110 „	Wasser aus dem Brunnen von Grenelle	0,00160 „
Menschenharn	0,0004 „	Wasser a. d. Brunnen v. Passy	0,00[illegible]80 „
Pferdeharn	0,0024 „	Meerwasser von Nizza	0,0070 „
Pferdeexcremente, frisch	0,0138 „		

Hiernach berechnet Vf. den Eisengehalt in den Tagesrationen des französischen Seemannes (Brod, Fleisch, Hülsenfrüchte, Kaffee, Butter, Wein) = 0,0661; des französischen Soldaten (Brod, Fleisch, Kartoffeln, Bier) = 0,0912; des englischen Arbeiters (Kartoffeln, Milch, Bier) = 0,109; des Sträflings (Brod, Hülsenfrüchte, Wein) = 0,0591; des Reserve-Cavaleriepferdes = 1,0166; des Zugpferdes für schwere Lastwagen = 1,5612; einer Milchkuh = 1,865, der von derselben producirten Milch = 0,135 (im Maximum 0,260); eines Kalbes = 0,185.

Ferner über den Eisengehalt einiger ganzer Thiere: Ein Schaf, dessen Körpergewicht 32,07 Kilogrm. ist, enthält 3,38 Grm. = 0,011%; eine Maus von 27 Grm. enthält 0,0030 =

0,011% und ein Merlan von 182 Grm. enthält 0,0149 Grm. = 0,0082%. Hiernach beträgt der Eisengehalt dieser Thiere nur etwa $^1/_{10000}$ ihres Körpergewichtes. Für die wirbellosen Thiere, welche weder Knochen noch Gräten enthalten, beträgt der Gehalt sogar nur 0,004 p. c. (C. r. **74.** 1353.)

J. Bapt. Enz, *Emplastrum adhaesivum fluidum rubrum.* 560 Thle. Resinae Dammar. elect. pulv. werden mit 142 Thln. Olei Amygdal. dulcium, 70 Thln. Olei Ricini und 30 Thln. Glycerinum pur. in einer kupfernen Pfanne erwärmt. Nachdem die Masse ruhig fliesst und das Dammarharz vollständig gelöst ist, lässt man bald erkalten, giesst nach und nach unter Umrühren 225—240 Thl. Spiritus aethereus zu, in welchem man zuvor Anilinroth gelöst hat. Das Dammarharz löst sich sehr leicht beim Erhitzen in fetten Oelen auf; kommt Aetherweingeist hinzu, so wird das Harz partiell aus der Lösung in äusserst zertheiltem teigartigen Zustande gefällt — Dammaryl, Dammarylhydrat — beide Körper lösen sich nicht in Weingeist und verleihen der Mischung eine ausserordentliche Klebkraft. Diese charakteristische Eigenschaft kommt keinem anderen Harze zu und ist daher der Schlüssel zur Erfindung und praktischen Anwendung. Auf vorher mit Weizenkleber, Stärke und Hausenblase gesteifte und geglättete Leinwand gestrichen, sei es mit dem Pinsel oder der Hand, verleiht es derselben einen spiegelnden Glanz und eine ausgezeichnete Klebkraft; desgleichen auf gestärkter Seide, Papier lässt sich die Mischung gleichmässig streichen und übertrifft an Klebkraft bei Weitem das mit Hausenblase bereitete englische Heftpflaster. Solche wiederholt gestrichenen Pflaster trocknen zwar scheinbar nach Jahren, so zwar, dass man mit den Fingern leise herumfahren kann, ohne sich zu benetzen, aber längere Zeit mit dem Zeigefinger betastet, kleben sie so stark, dass man die ganze gestrichene Leinwand mit dem Finger ohne Unterstützung aufheben kann. (Pharm. Centralh. **13.** 235.)

J. B. Oster, *Spiritus saponatus.* Diesen bereitet man schnell und schön, indem man zuerst die Seifenspäne in einer genau tarirten Schale mit dem vorgeschriebenen Quantum Wasser im Dampfbade zu einem dicken Brei auflöst. Nun setzt man den vorgeschriebenen Spiritus zu, nachdem man vorher das fehlende Wasser ersetzt hat, und rührt gut um. Der Seifenschleim löst sich schnell und schön, und nach zugesetztem Tropfen Rosenöl (palma rosae) lässt man absetzen. Kleiner Spiritusverlust ist zu ergänzen und nichts gegen schnelle Arbeit. So bereiteter Seifenspiritus setzt schnell und klar ab, und bleibt filtrirt auch hübsch klar. (Pharm. Centralh. **13.** 352.)

Ed. Janota, Ueber Extractum Ratanhae. (Pharm. Centralh. **13.** 234.)

J. B. Oster, *Giftige Farbe und unechter Stanniol.* In letzter Zeit hat Vf. arsenhaltige grüne Glasperlen gefunden, sogenannte „gefüllte Perlen", in welchen sich auf der innern Seite ein Anstrich von Schweinfurter Grün und Gummilösung befand. Auch kam ihm eine dicke, mit eben solcher Farbe gefärbte Schachtel zu Chocoladenpulver in die Hände. Unechten Stanniol fand er zur Einpackung von Chocolade einer grossen Fabrik benutzt. Blei war nicht darin, aber — Zink. (Pharm. Centralh. **13.** 264.)

7. Analytische Chemie.

J. B. Oster, *Prüfung der Salzsäure auf Arsen.* Arsen kann man in der Salzsäure leicht und schnell, und ebenso schön als mit der BETTENDORF'schen Probe nachweisen, wenn man statt Zinnchlorür geglätteten echten Stanniol in Streifchen in die zu prüfende Salzsäure giebt, alsdann etwas kocht und abkühlt. Jede Spur Arsen färbt die Flüssigkeit und den Stanniol. Im Gegenfalle bleibt bei Abwesenheit von Eisenchlorid der Stanniol metallisch blank und in jedem Falle die Flüssigkeit klar. (Pharm. Centralh. **13.** 233.)

F. Crace-Calvert hat *Chlorkalk* folgendermassen analysirt. Die Substanz wurde mit Wasser erschöpft und durch die filtrirte Lösung ein Strom von Kohlensäure geleitet, welche das Chlorcalcium unverändert liess, das Hypochlorit dagegen in kohlensauren Kalk umwandelte. Da sich hierbei immer etwas Calciumdicarbonat bildet, welches in der Flüssigkeit gelöst ist, so erhitzt man letztere eine Zeit lang zum Sieden, bis alles Dicarbonat wieder zersetzt ist. Letzteres wird auf ein Filter gesammelt, gewaschen und als schwefelsaurer Kalk gewogen, woraus man die Menge des unterchlorigsaurem Kalks berechnet. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält das Chlorcalcium, das man in bekannter Weise bestimmt. Die auf solche Weise geprüften Chlorkalksorten, welche aus den bedeutendsten englischen Fabriken stammten, ergaben einen Gehalt von 1 Thl. unterchlorigsaurem Kalk auf 2 Thle. Chlorcalcium. (C. r. **74.** 1411.)

J. B. Oster, *Prüfung des Bittermandelwassers.* Zur Prüfung des Bittermandelwassers kann man sich recht gut einer Zehntel-Normal-Kupferlösung bedienen, wie MOHR an der betr. Stelle (MOHR's Titrirbuch) angiebt. Das Resultat jedoch fällt exacter aus, wenn man bei Bereitung der Zehntelkupferlösung so viel Aetzammon zusetzt, dass eine Zehntelkupferoxydammonlösung resultirt. Man gebraucht dann zu ein und derselben Quantität Blausäure oder Cyankaliumlösung oder Bittermandelwasser stets bei wiederholtem Versuche das nämliche Volum Zehntellösung, während man nach MOHR's Methode, je nachdem man Ammoniak mehr oder weniger zusetzte, oder das Aetzammoniak mehr oder weniger concentrirt war,

verschiedene Quantitäten Kupferlösung zu dem nämlichen Quantum Blausäure gebraucht. Vf. hat die Methode umgekehrt, und tröpfelt das Bittermandelwasser aus einer Pipette in die Zehntel-Kupferoxydammonlösung bis zur Farblosigkeit. Man kann die Grenze sehr gut sehen, indem man die letzte Spur unzersetzten Kupferoxydammons, wenn man die Reaction in einem Glasgefässe auf weissem Papier vornimmt, als blaues Wölkchen allmälig verschwinden sieht. Ein Tropfen nachher zugesetzter Kupferoxydammonflüssigkeit färbt dann die Lösung bläulich. Nach Mohr's Methode ist die eintretende blaue Farbe ein kleiner Fehler, da dieselbe Ueberschuss von Kupferlösung bedingt, und dieser Fehler bei der Empfindlichkeit des einen oder anderen Auges für Farben geringer oder grösser wird. Zu officinellem klaren Bittermandelwasser gebraucht man fast genau 1 Vol. $^1/_{10}$-Kupferoxydammonlösung zu 4 Vol. Bittermandelwasser (als Durchschnitt von 8 Proben) und man kann, hierauf basirend, sich leicht ein Proberöhrchen anfertigen, welches 1 C.-C. $^1/_{10}$-Kupferoxydammonlösung aufnimmt, und bis zur nächsten Marke 4 C.-C. Mandelwasser. Bleibt die Flüssigkeit nach dem Umschütteln blau, so ist das Bittermandelwasser zu schwach, wird sie farblos, und nachher opalisirend milchig, so ist das Wasser zu stark, und erreicht es die Marke, so kann man es für gut halten. Diese Prüfungsmethode könnte für Apothekenrevisionen auch genügen und geht schnell von Statten. Oefter ist das Bittermandelwasser etwas trübe von übergespritztem fein vertheiltem Mandelbrei. Diesen kann man leicht abfiltriren, wenn man auf 2 Pfd. Wasser 5 Tropfen verdünnte SO_3 zusetzt, und eine Nacht stehen lässt. Alsdann kann das Wasser meist vollständig farblos klar abgegossen und der Rest filtrirt werden. (Pharm. Centralh. **13.** 233.)

H. Hager, *Reagens auf natürliche oder künstliche Färbung des rothen Weins.* Vor $1^1/_2$ Jahren wurde von Cottini und Fantogini ein Reagens abgegeben, die natürliche oder künstliche Färbung des Rothweins zu erkennen. Das Reagens besteht in einer Salpetersäure von 1,41 sp. Gw., von welcher man 6 C.-C. mit 50 C.-C. Wein vermischt und auf 90—95° erhitzt. Künstlich gefärbter Wein soll innerhalb 5 Min. sich entfärben, während ein echtfarbiger selbst nach einer stundenlangen Erhitzung seine Färbung bewahrt (C.-Bl. 1871. 272). Nach einer in Wittstein's Vierteljahrsschrift 1872 gemachten Bemerkung wurde ein echter Rothwein noch innerhalb $^1/_2$ Stunde der Erwärmung entfärbt. **Stein** erhielt ein gleiches Resultat mit echten Rothweinen und erzielte keine Entfärbung einiger Weine, welche theils einer künstlichen Färbung verdächtig waren, theils auch sich einer natürlichen Farbe erfreuten. Die künstliche Färbung geschieht meist mit dem Safte von Fructus Myrtilli, dessen rothes Pigment in der entsprechenden Verdünnung dem obigen Reagens nicht widersteht. Es liegt gar kein Grund vor, warum das Pigment des Weines beständiger sein sollte. Stein erklärt das Reagens für völlig werthlos. (Pharm. Centralh. **13.** 241.)

8. Technische Chemie.

A. Girard, Ueber die *Gewinnung des Seesalzes in Portugal*, nebst einigen Salzanalysen. (C. r. **74.** 11 .) Nr. 18.

J. Personne theilt mit, dass er in einer aus Pyriten erzeugten *Schwefelsäure* aus einer Fabrik im Seine-Département Selen gefunden habe. (C. r. **74.** 1200.) — **Laury** erinnert daran, dass Aehnliches bereits von Kuhlmann im J. 1863 berichtet worden sei. (C. r. **74.** 1286.) — **A. Scheurer-Kestner** erwähnt, dass auch er im J. 1868 gemeinschaftlich mit Rosenstiehl über eine selenhaltige Schwefelsäure berichtet habe. (C. r. **74.** 1286.)

G. von Uslar, *Montanistische Skizzen aus Mexiko.* Schluss. (B.- u. Hüttenm.-Z. **31.** 237.)

M. G. Clerk, *Theorie und Praxis der mechanischen Erzaufbereitung.* Fortsetzung. (B.- u. Hüttenm.-Z. **31.** 239.)

E. R., Studien über die gegenwärtige *Stahlmanipulation.* (B.- u. Hüttenm.-Z. **31.** 209. 225.)

H. Massart, Die *Fabrication des Zinkblechs.* Fortsetzung. (B.- u. Hüttenm.-Z. **31.** 241.)

B. Renault, Ueber ein *neues Verfahren zur Reproduction von Zeichnungen.* Wenn man auf ein etwas starkes, glattes Papier mit einer klebrigen Tinte schreibt und darüber ein feines Metallpulver (käufliches Bronzepulver) streut, so lässt sich diese Zeichnung auf empfindliches Silberpapier übertragen; dasselbe schwärzt sich unter dem Einflusse des Metalls. Da man die getrocknete Tinte durch Alkoholdämpfe wieder erweichen und von Neuem mit Metallpulver bestreuen kann, so lässt sich die Zeichnung in gleicher Weise zu wiederholten Malen copiren. (C. r. **74.** 1412.)

Burkart, *Berg-, Hütten- und Salzwerksproduction Grossbritanniens* im J. 1870; nach den Angaben von R. Hunt. Fortsetzung. (B.- u. Hüttenm.-Z. **31.** 218. 227.)

Ueber die krystallinische Dissociation,

von

P. A. Favre und C. A. Valson.

(Schluss.)

9. Die folgende Tabelle giebt die Zahlen, welche durch successive Fällung der Schwefelsäure in verschiedenen Alaunen erhalten wurden.

Tabelle IX.

Alaune	1. Hälfte	2. Hälfte	1. Viertel	2. Viertel	3. Viertel	4. Viertel
Kaliumaluminiumalaun	7601	7815				
Kaliumchromalaun	7514	7388	3680	3702	3665	3699.
Ammoniumeisenalaun			4570	4600	4793	4712

10. Wenn man eine hinreichend verdünnte Lösung von einem Eisenalaun erhitzt, so wird ihre Anfangs braune Farbe allmälig heller und nimmt schliesslich die der Kobaltlösungen an; erhitzt man dann bis zum Sieden und setzt dasselbe einige Zeit lang fort, so scheidet sich eine mehr oder weniger beträchtliche Menge von Eisenoxyd ab, welches geringe Mengen von Schwefelsäure einschliesst. Dies ergiebt sich aus folgender Tabelle.

Tabelle X.

		Ammoniumeisenalaun			Kaliumeisenalaun
		1	2	3	
Fe_2O_3	gefällt	64,8	66,3	59,1	76,1
	nicht gefällt	16,1	13,2	21,0	4,7
SO_4	gefällt	5,4	5,8	41,4	60,3
	nicht gefällt	186,0	185,6	151,5	130,9

11. Die folgende Tabelle enthält unter (A) die Wärmemenge, welche durch Fällung derjenigen Schwefelsäure aus den Eisenalaunen entwickelt wird, die für das Aequivalent dieser Alaune durch Sieden nicht gleichzeitig mit dem Eisenoxyde niedergeschlagen wird.

Tabelle XI.

Ammoniakeisenalaun 1.	Ammoniakeisenalaun 2.	Kaliumeisenalaun
(A) 18590	(A) 18556	(A) 12584
562*	604*	628,1*
—	—	—
(B) 19152	(B) 19160	(B) 18865
(C) 5284	(C) 5287	(C) 5188

Wenn man von den unter (B) verzeichneten Wärmemengen 3300 Cal. (Fällung der Schwefelsäure aus dem Ammonium- oder Kaliumsulphat) abzieht u. den Rest durch 3 dividirt, so erhält man die unter (C) verzeichneten Zahlen. Letztere drücken diejenigen Wärmemengen aus, welche durch 1 Aeq. der nicht gleichzeitig mit dem Eisenoxyd abgeschiedenen Schwefelsäure entwickelt werden und differiren nicht sehr von der Zahl 5053 (Tabelle V.) und der Zahl 5000, die sich auf die Präcipitation der Schwefelsäure aus dem Eisensulphate der Eisenalaune bezieht (siehe die Besprechung der Resultate von Tab. VIII.)

12. Wenn man durch Chlorbarium die Schwefelsäure der Eisenalaune niederschlägt, so fragt es sich, ob sich die Salzsäure, welche an Stelle der niedergeschlagenen Schwefelsäure tritt, in Bezug auf das Eisenoxyd, in demselben Zustande der Dissociation befindet wie diese. Um diese Frage zu beantworten, haben die Vff. 1 Aeq. Aluminiumeisenalaun mit 3 Aeq. hinreichend verdünnter Chlorwasserstoffsäure versetzt und dabei eine Absorption von Wärme, entsprechend 750 Cal., beobachtet. Diese geringe Absorption ist wahrscheinlich auf die Wirkung zurückzuführen, welche die Säuren auf Salzlösungen ausüben und auf welche zuerst Thomsen aufmerksam gemacht hat. Man muss indess bemerken, dass die Auflösung von Eisenalaun ihre braune Farbe unverändert behält, wenn man sie mit Chlorbarium behandelt, während sie durch Chlorwasserstoffs. grünlichgelb wird.

* Diese Zahlen drücken die Wärmemenge aus, welche durch Fällung von so viel freier Schwefelsäure entwickelt wird, als mit dem Eisenoxyde beim Sieden des Eisenalauns niederfällt.

13. Endlich haben die Vff. durch Ammoniak das Eisenoxyd des Ammoniumeisenalauns sowie die Thonerde des Aluminiumsulphates und des Ammoniumaluminiumalauns gefällt. Durch Fällung des Eisenoxydes wollten sie erfahren, wie gross die Einwirkung der ihm entsprechenden Menge Schwefelsäure auf dasselbe ist, die, wie erwähnt, durch Fällung mit Chlorbarium eine ebenso grosse Wärmemenge entwickelt, wie die gleiche Quantität freier Schwefelsäure. Mit einem Worte, sie wollten erfahren, wo die dissociirende Wirkung des Wassers auf diesen Alaun aufhört. 3 Aeq. Ammoniak entwickeln mit Ammoniumeisenalaun bei 13° ungefähr 27997 Cal. Diese Zahl durch 3 dividirt, giebt 9332 Cal.* für jedes Aeq. entstandenen Ammoniumsulphates, während dasselbe Salz ungefähr 15000 Cal. giebt, wenn es durch directe Verbindung von Ammoniak mit Schwefelsäure entsteht. Hieraus folgt, dass die dissociirende Wirkung der Wärme nothwendig zur dissociirenden Wirkung des Wassers hinzutritt, um die Dissociation des Eisenoxydsulphates zu vollenden, wenn das Eisenoxyd dieses Salzes durch Sieden mehr oder weniger vollständig gefällt wird. (C. r. **74.** 1016. 1165.)

Ueber die Raffinirung der Rohzucker und über die Ausbringung des Zuckers aus Füllmassen und Melasse mittels Alkohol,

von

Dr. Jünemann.

Vor mehr als zwanzig Jahren wurden die Untersuchungen der Rohzucker in einigen Raffinerien Frankreichs nach Payen's Methode vorgenommen; diese Methode besteht aber in Folgendem: Nachdem man das Wasser des Rohzuckers auf bekannte Weise mittels Trocknen im Trockenschranke bestimmt hat, bringt man 10 Grm. des getrockneten Zuckers in eine Röhre und digerirt den Zucker mit ungefähr 50 C.-C. Probelösung, die man durch Auflösen von 50 Grm. weissem getrockneten Zucker in einem Liter Alkohol von 85 p. c., zu welchem man 50 C.-C. Essigsäure gesetzt hat, erhält. Diese Flüssigkeit löst den nichtkrystallisirbaren Zucker, die Melasse, auf, zersetzt den Zuckerkalk, greift aber den krystallisirbaren Zucker nicht an, weil sie gesättigt ist. Der so behandelte zu untersuchende Zucker wird auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet; der Gewichtsverlust giebt die Menge der fremden Substanzen in dem Rohzucker.

Aus dieser Methode zur Bestimmung des Gehaltes an krystallisirbarem Zucker im Rohzucker entstand ein Verfahren zum Raffiniren des Rohzuckers, welches für H. Schwarz im Jahre 1864 in Frankreich patentirt wurde und welches seiner Wesenheit nach darin bestand: 100 Thle. Rohzucker wurden mit 20 Thln. Alkohol von 85 p. c. und 2 Thln. Salzsäure von 30 p. c. H Cl in einer gewöhnlichen Maischmaschine gemaischt und in einer oben geschlossenen Centrifuge, welche mit sehr feinen Maschen versehen war, ausgeschleudert. Die Geschwindigkeit der Centrifuge musste eine geringere sein als gewöhnlich. Die saure Lösung der Melasse ging durch das Sieb ab und der letzte Rückhalt wurde mit je 5 Thln. neutralen Alkohols von 85, 90, 95 und endlich von 100 p. c. ausgewaschen, zum Schluss wurde der Zucker durch warme Luft in der Centrifuge getrocknet.

Im Jahre 1868 wurden in Surány mit diesem nur in etwas modificirten Verfahren Versuche angestellt und dabei die später angegebenen Resultate erlangt. Eine Trommel von verzinntem Eisenbleche hatte einen Doppelboden, in welchen Dampf eingelassen werden konnte; in der Mitte war ein eiserner verzinnter Rührer, am oberen Boden ein Mannloch, ein Trichter mit Hahn und ein Rohr mit Hahn; dieses Rohr konnte mit einer Kühlschlange verbunden werden; in den falschen Boden mündete ein Rohr mit Hahn und seitwärts vom falschen Boden war ein Mannloch zum Herausnehmen des Zuckers angebracht.

Die Arbeit mit diesem Apparate war folgende: 100 Thle. im Dampfbade getrockneten und hierauf gemahlenen Rohzuckers wurden mit 20 Thln. Alkohol von 85 p. c., der früher mit 2 Thln. Salzsäure von 1,18 spec. Gew. gemischt war, in den Apparat gegeben, sämmtliche Hähne geschlossen und der Rührer (5 Umdrehungen in der Minute) durch eine Stunde in Bewegung gesetzt; hierauf

---

* Diese 9332 Cal. müssen um die ganze Wärmemenge vermindert werden, die bei der Fällung des Eisenoxydes auftritt.

wurde durch den unteren Hahn der saure Alkohol abgelassen, sodann dieser Hahn geschlossen und oben 5 p. c. neutraler Alkohol von 95 p. c. eingelassen, 5 Minuten gerührt, der Alkohol wieder abgezogen und diese Auswaschung noch zweimal und überhaupt so oft wiederholt, als der Alkohol noch eine Färbung zeigte oder aber sauer reagirte. Am Schlusse wurde Dampf in den Doppelboden eingelassen, dadurch der anhängende Alkohol abdestillirt und der Zucker getrocknet. Der Zucker war nun vollkommen weiss, von reinem Geschmack, polarisirte 99,6 bis 99,8 und enthielt 0,4 resp. 0,2 p. c. Asche, war jedoch mit allen jenen Körpern, als: kleine Holzstückchen, Sand etc., welche derselbe früher enthielt, mechanisch verunreinigt.

Aus der grossen Zahl von Versuchen, welche übrigens alle ein ziemlich gleiches Resultat ergaben, führt der Vf. folgende drei hier an.

I. Versuch mit 25 Pfd. eines dunklen braungelben Zuckers, dessen Zusammensetzung in 100 Thln. war: 90,10 p. c. Zucker, 7,15 p. c. Nichtzucker, 2,75 p. c. Wasser. Dieser Zucker hätte nach dem gewöhnlichen Raffinir-Verfahren ergeben: Der Nichtzucker 7,15 × 2 = 14,30. Diese abgezogen von 90,10 = 75,80 p. c. oder von 25 Pfd. dieses Rohzuckers hätten 18,95 Pfd. raffinirten Zucker resultirt. Das Alkohol-Verfahren hatte ergeben: 22,5 Pfd. weissen Zucker, dessen Zusammensetzung in 100 Thln. bestand aus: 99,8 p. c. Zucker, 0,2 p. c. Nichtzucker. Bei dieser Zusammensetzung hätte das Gewicht des Zuckers aber betragen sollen 22,57 Pfd. — es waren daher 0,28 p. c. Zucker in die Melasse übergegangen. Wenn man 2—4 p. c. Nichtzucker für den auf gewöhnlichem Wege raffinirten Zucker ebenfalls gelten lässt, so könnte man als Ergebniss von diesem Rohzucker sagen: Gewöhnliches Raffinir-Verfahren 75,80 p. c., Alkohol-Verfahren 90,00 p. c., oder von dem absoluten Zuckergehalt hier = 90,1 ergäbe das gewöhnliche Raffinir-Verfahren 84,12 p. c., das Alkohol-Verfahren 99,88 p. c.

II. Versuch mit 25 Pfd. einer Füllmasse, deren Zusammensetzung in 100 Thln. bestand, aus 79,50 Zucker, 10,45 Nichtzucker, 10,05 Wasser. Erhalten wurden 19,85 Pfd. = 79,40 p. c. weisser Zucker, dessen Zusammensetzung in 100 Thln. bestand, aus: 99,6 Thle. Zucker, 0,4 Thle. Nichtzucker. Bei dieser Zusammensetzung hätte das Gewicht des weissen Zuckers aber betragen sollen: 19,95 Pfd.; es waren daher 0,4 p. c. Zucker in die Melasse übergegangen. Dieser Versuch mit Füllmasse war insofern interessant, als er den Beweis lieferte, dass man erstes, zweites und drittes Product auf ein Mal und in einer Qualität erhalten könne.

III. Versuch mit 12½ Pfd. einer Füllmasse, welche direct aus der Saturationspfanne ohne Vacuum eingedampft wurde, bei welcher also der Gebrauch des Spodiums gänzlich ausgeschlossen war. Die Zusammensetzung dieser Füllmasse war: 76,13 p. c. Zucker, 13,32 p. c. Nichtzucker, 10,55 Wasser. Es wurden erhalten 9,5 Pfd. = 76 p. c. weisser Zucker, dessen Zusammensetzung in 100 Theilen bestand, aus: 99,6 p. c. Zucker, 0,4 p. c. Nichtzucker. Bei dieser Zusammensetzung hätte das Gewicht des weissen Zuckers aber betragen sollen: 9,554 Pfd. Es waren somit 0,43 p. c. chemisch reiner Zucker in die Melasse übergegangen.

Es ist selbstverständlich, dass, um Zuckerverlusten vorzubeugen, die Füllmassen früher ihres Wassers beraubt, d. h. trocken gekocht wurden, das ist aber in fabriklicher Beziehung eine schwierige und kostspielige Arbeit.

Die aus dem Apparat abgelassene Flüssigkeit enthielt ziemliche Mengen von Zucker gelöst, wurde daher mit Alkohol von 95 p. c., später auch mit Zuckerpulver versetzt, trotzdem konnte nicht aller Zucker in krystallisirtem Zustande erhalten werden, 0,2 bis 0,5 p. c. blieben gelöst. Es wurde daher versucht, gleich vom Anfange mit Alkohol von 95 p. c. zu arbeiten; dieser Versuch musste aber aufgegeben werden, weil im so hochprocentigen Alkohol die organischen Nichtzuckerstoffe nur sehr schwierig löslich waren, die Reinigung der Rohzucker daher nur unvollkommen vor sich ging. Der vom Zucker möglichst befreite Alkohol wurde mit Kalkhydrat bis zur vollkommenen Neutralität versetzt und destillirt. Da in gänzlich geschlossenen Gefässen gearbeitet wurde, so war der Alkoholverlust ein sehr kleiner, kaum ein p. c. des angewendeten Alkohols, da aber dieser nie mehr als 50 Thle. auf 100 Thle. Rohzucker oder Füllmassen betrug, so können also auf 100 Thle. Rohzucker etc. 1,5 Gewichtstheile Alkohol von 95 p. c. als Verlust gerechnet werden.

Die Apparate wurden von der sauren Flüssigkeit wohl angegriffen, aber nicht in dem Maasse, dass das Verfahren dadurch unpraktisch gemacht worden wäre.

Die Thatsache nun, dass der im schwächeren aber sauren Alkohol gelöste unreine Zucker durch hochgradigen neutralen Alkohol und Zuckerpulver aus der Flüssigkeit im reinen Zustande auskrystallisirt erhalten werden könne, führte auf die Idee, die Melassen in ähnlicher Weise zu behandeln, um vielleicht so daraus den Zucker zu erhalten. Es wurden daher 100 Gewichtstheile Alkohol von 85 p. c., der früher mit 10 Thln. Salzsäure von 1,8 spec. Gew. gemengt war, mit 100 Thln. auf 48° Beaumé eingedickter

Melasse durch Rühren im früher angegebenen Apparate innig gemischt und später aus der Lösung durch Zusatz von 100 Volumtheilen Alkohol von 95 p. c. und 80 Thln. weissem Zucker in Pulverform der in der Melasse enthaltene Zucker zum Auskrystallisiren gebracht. Auf diese Art erhielt man bei 70 p. c. des in der Melasse enthaltenen Zuckers, die andern 30 p. c. blieben in der Lösung und konnten, da die Abscheidung der Salzsäure fabriklich nicht thunlich schien, nicht mehr gewonnen werden.

Da die Wiedergewinnung der Melasse aus der sauren Lösung behufs Wiederbearbeitung höchst wichtig schien, so wurde statt Salzsäure die mittels Kalkhydrat leicht abscheidbare Schwefelsäure versucht. Dies war im October 1868; sieben Monate darauf, im Mai 1869, wurde MARGUERITTE's Verfahren veröffentlicht; da aber in dieser Veröffentlichung der praktische Standpunkt zu wenig in Betracht gezogen wurde, so will ich hiermit den Gang der Arbeiten, wie es ohne erläuternde Zeichnung möglich ist, zu beschreiben suchen.

In einen horizontalen cylindrischen Kessel (Mischgefäss) werden aus einem Alkohol-Reservoir 100 Volumprocente oder 89,9 Gewichtsprocente Alkohol von 85 p. c. durch ein Rohr eingelassen, sodann 4,5 p. c. concentrirte Schwefelsäure von 66° Beaumé beigegeben und zwei Minuten mittels eines Rührers gemengt; hierauf werden aus einem Melassen-Reservoir durch ein Rohr in den Trichter des Mischgefässes 100 Gewichtsprocente Melasse von 25° Wärme nach Réaumur, welche früher auf 48° Beaumé concentrirt wurde, eingelassen und dann 15 Minuten gut umgerührt. Nach dieser Zeit wird eine Pumpe, welche eine Kraft von 5—6 Atmosphären Druck ausüben kann, und welche mit einem Siebe versehen sein muss, um die grösseren mechanischen Unreinigkeiten, als Holzstückchen u. dgl. zurückzuhalten, in Bewegung gesetzt und die gemischte Flüssigkeit aus dem Mischgefäss durch ein Rohr in eine Filterpresse gedrückt, worin die organischen und unorganischen Stoffe zum grössten Theil zurückbleiben und die nun schon ziemlich reine aber auch braune gefärbte zuckerhaltige Flüssigkeit abfliesst.

Um das Zurückbleiben des grössten Theiles der organischen und unorganischen Nicht-Zuckerstoffe in der Filterpresse zu verstehen, muss man sich klar gemacht haben, dass die Melasse unter dem Einflusse obigen sauren Alkoholes in zwei Theile gespalten wird. Der eine flüssige Theil enthält den Zucker in allerdings noch unreiner Lösung, ein zweiter, schlammartiger Theil, welcher in der Lösung suspendirt und unlöslich ist, enthält den grössten Theil der Salze (nur im Alkohol unlösliche schwefelsaure Salze) und sehr viel organische Stoffe.

Sämmtliche Abflussröhren der Filterpresse sind luftdicht verschlossen und münden in ein geschlossenes Reservoir ein.

Die filtrirte klare Lösung hat ein spec. Gew. von 1,085 und zeigt am Aräometer Beaumé 11,5° = 20,78° Brix.

Aus dem Reservoir wird die Flüssigkeit mittels einer Pumpe in ein Krystallisirgefäss geschafft. Hierauf öffnet man den Hahn eines zweiten Alkohol-Reservoirs und lässt 100 Volumprocente Alkohol von 95 p. c. zufliessen, öffnet einen am Krystallisirgefässe angebrachten Trichterhahn, um 80 p. c. weissen Zucker in Pulverform beizufügen. Wenn alle Hähne des Krystallisirgefässes geschlossen sind, wird dasselbe in eine langsame rotirende Bewegung gebracht, und diese Bewegung durch 4—5 Stunden fortgesetzt.

Durch das Zusetzen des hochgradigen Alkoholes und des Zuckerpulvers wird nun unter der constanten langsamen Bewegung des Krystallisationsgefässes der grösste Theil (bei 70 p. c.) des in der Flüssigkeit gelösten Zuckers in Krystallform ausgeschieden.

Ein kleiner Hahn am Krystallisationsgefässe dient dazu, um sich durch Ablassen und Untersuchen der Flüssigkeit von dem Vorschreiten der Operation zu überzeugen.

Man wird dabei Folgendes bemerken:

Ursprüngliche Gradhältigkeit	16°,	Zunahme	0°,	Abgeschied. Zucker	0,0	p. c.
Nach einer Stunde	„	35°	„	19°	„	17,5	„
Nach zwei Stund.	„	45°	„	29°	„	26,7	„
Nach drei Stunden	„	48°	„	32°	„	29,5	„
Nach vier Stunden	„	50°	„	34°	„	31,3	„
Nach fünf Stunden	„	54°	„	38°	„	35,0	„

Nach fünf Stunden setzt man das Krystallisationsgefäss in Ruhe, lässt durch einen Hahn den unreinen Alkohol ablaufen, giebt 50 Volumprocente Alkohol von 95 p. c. zu, um den unreinen, zwischen den Zuckerkrystallen anhängenden Alkohol zu verdrängen, und schliesslich lässt man Dampf in den Doppelboden des Krystallisationsgefässes eintreten, um den Alkohol zu verjagen und den Zucker zu trocknen; letztere Operation erfordert einen Zeitaufwand von $1^1/_2$ Stunden. Der letztlich angewendete Alkohol wird zu einem zweiten Processe im Mischgefässe verwendet.

Man kann die Arbeit auch so einrichten, dass, nachdem der Alkohol abgelassen ist, man eine passende Menge heissen Wassers, um mit dem Zucker Syrup von 35° B. zu bilden, in den Apparat giebt und eine Viertelstunde erhitzt, um den Alkohol zu verjagen; man erspart mehr als eine Stunde Zeit und ebenso das lästige Auf- und Zuschrauben des Apparates, um den Zucker herauszunehmen.

Der resultirende farblose Zuckersyrup wird, nachdem er einer mechanischen Filtration unterworfen, auf gewöhnliche Weise weiter verarbeitet.

Man erhält aus 100 Thln. Melasse von gewöhnlicher Concentration = 42° B. 87—88 Thle. Melasse von 48° B. und aus dieser:

32 bis 35 Theile Zucker von durchschnittlich 99,6 Polarisation,
20 bis 24 Theile Melasse.

Das übrige sind schwefelsaure Salze und organische Stoffe. Wenn hier wie auch in MARGUERITTE's Veröffentlichung des Alkohol-Verfahrens von 32 bis 35 Thln. Zucker die Rede ist, die man aus 100 Thln. Melasse gewöhnlicher Concentration erhält, so ist das nur von der ersten Bearbeitung zu verstehen, denn es ist allerdings, wie Vf. sich durch zahlreiche Versuche überzeugt hat, möglich, aus der sauren Melasse mittels Kalkhydrat die Schwefelsäure als schwefelsauren Kalk niederzuschlagen, und nachdem die Masse durch eine Filterpresse gedrückt wurde, die Flüssigkeit, behufs Gewinnung des Alkoholes, zu destilliren; als Rückstand resultirt Melasse, die neuerdings in Arbeit genommen werden kann. Auf diese Weise war es möglich, 90—95 p. c. des in der Melasse enthaltenen Zuckers zu gewinnen.

Der Gang der Arbeit mit einem Apparate, der 20 Ctr. Melasse auf einmal zu verarbeiten erlaubt, wäre, wenn man das Eindicken der Melasse auf 48° B. als geschehen betrachtet, nun ungefähr Folgender:

Einströmen von 17 Ctr. Alkohol von 85 p. c.		30	Minuten
Mischen mit Schwefelsäure		5	„
Einströmen von 20 Ctr. erwärmter Melasse		45	„
Mischen		15	„
Pumpen in zwei Filterpressen	1 Std.	30	„
Pumpen in das Krystallisationsgefäss	1 Std.	—	„
Einströmen von 17 Ctr. Alkohol und Einfüllen von 6 Ctr. Zuckerpulver	— „	30	„
Rotirende Bewegung	5 „	—	„
Ablassen des Alkoholes	1 „	—	„
Verjagung des Alkoholes	— „	15	„
Ablassen des Zuckersyrups, Ausdämpfen des Apparates	1 „	10	„

Aus Vorstehendem erhellt, dass mit 1 Mischgefäss, 2 Filterpressen und 3 Krystallisationsgefässen mindestens dreimal in 12 Stunden gearbeitet werden kann und dass bei geregelter Arbeit mit diesen 20 Ctr. Melasse fassenden Apparaten in 24 Stunden 120 Ctr. Melasse bearbeitet werden können, welche bei der ersten Bearbeitung eine Ausbeute von durchschnittlich 38 bis 42 Ctr. weissen Zucker liefern würden.

Der Gang der Arbeiten bietet mit Ausnahme der Entleerung der Filter keine erheblichen praktischen Schwierigkeiten; um aber Alkoholverlusten und den Gefahren vorzubeugen, welche die Verflüchtigung des Alkohols in die Fabriksräumlichkeiten zur Folge haben würde, muss man, nachdem die saure Lösung die Filterpressen passirt hat, bevor man zur Entleerung dieser letzteren schreitet, früher kochendes Wasser durchdrücken, welches den an den Kuchen anhängenden Alkohol aufnimmt. Zum Schluss dämpft man aus und entleert erst hierauf die Filterpressen.

Der Alkoholverlust ist bei diesem Verfahren etwas grösser als beim vorigen, nämlich $1^1/_2$—2 Volumprocente des erst anzuwendenden Alkohols von 85 p. c. und $^1/_2$ Volumprocent des zweit anzuwendenden Alkohols von 95 p. c. auf 32—35 Thln. weissen Zuckers.

Die Apparate wurden bei diesem Verfahren von der sauren Flüssigkeit etwas mehr angegriffen als bei dem ersteren; binnen welcher Zeit aber die Apparate arbeitsuntüchtig werden, könnte nur durch fortgesetzte Arbeiten erwiesen werden, jedenfalls müssten die öfteren Anschaffungskosten sämmtlicher Apparate in Rechnung gezogen werden.

Zum Schluss beantwortet der Vf. noch die Frage, welche von beiden Methoden mehr Vortheile gewährt: I. Die Anwendung von Alkohol und Salzsäure zur Extrahirung des Zuckers aus Füllmassen, oder II. Die Anwendung von Schwefelsäure zur Gewinnung des Zuckers aus Melassen.

Wenn bei einem Alkohol-Verfahren überhaupt von praktischer Anwendbarkeit die Rede sein darf, so müsste die früher gestellte Frage unbedingt zu Gunsten der

Ausbringung des Zuckers aus Füllmassen mittels Alkohol und Salzsäure beantwortet werden, und zwar aus folgenden Gründen:

Die Zuckerfabrication würde sich dadurch beschränken auf die Gewinnung der Rübensäfte, Scheidung, Saturation, Trockenkochen im Vacuum, Behandlung mit Alkohol und Salzsäure, Gewinnung von ersten, zweiten und dritten Producten auf ein Mal und in einer Qualität, Wegfall des Gebrauches von Spodium, der Centrifugen etc. Die Nachtheile beim Verfahren selbst, als Zerstörung der Apparate durch die saure Flüssigkeit, Alkoholverlust, sind bei dem in Rede stehenden Verfahren ebenfalls geringer, als bei der Behandlung der Melassen mit Alkohol und Schwefelsäure.

In seiner Abhandlung sagt MARGUERITTE: „Demnach hat der Vf. Melasse mit einem Ueberschusse von mit Schwefelsäure versetztem Alkohol behandelt und so nach hinreichendem Umschütteln einerseits einen sehr beträchtlichen Niederschlag, andererseits eine sehr gefärbte Flüssigkeit erhalten. In letzterer fand derselbe: Metapektin-, Parapektin-, Milch- u. Aepfelsäure, Mannit, Assamar und verschiedene Farbstoffe. Im Niederschlage waren nachzuweisen: Zucker, Metapektin, Parapektin, Apoglucinsäure, die schwefelsauren Salze von Kali, Natron und Kalk. Man sieht, dass zwar viele fremde Stoffe in Lösung bleiben, aber auch noch einige mit dem Zucker gefällt werden, daher diese Methode nicht technisch zur Gewinnung reinen Zuckers benutzt werden kann. Dennoch ist noch das Gemisch von Alkohol mit verschiedenen Säuren öfter zum Behandeln der Producte der Zuckerfabrication vorgeschlagen worden, und ein hierauf gegründetes System ist schon vor längerer Zeit, jedoch erfolglos, zum Entfärben der Rohzucker versucht worden."

MARGUERITTE ist im Rechte, wenn er von der Behandlung der Zucker und Füllmassen mit vorher mit Schwefelsäure angesäuertem Alkohol spricht; er ist aber entschieden im Unrecht, wenn er glaubt, dass bei der Behandlung mit Alkohol und Salzsäure oder Essigsäure irgend ein anderer fester Körper als Zucker von 99,6 bis 99,8 Polar im Rückstande gefunden werden könne. In der Flüssigkeit sind in diesem Falle alle oder annähernd alle Nicht-Zuckerstoffe gelöst; wenn ein ähnliches System aufgegeben wurde, so hat das wohl in der bis jetzt nicht überwundenen Schwierigkeit seinen Grund, ein Alkohol-Verfahren überhaupt fabriklich ausführbar zu machen; dieser Vorwurf trifft aber wenigstens heute noch MARGUERITTE's System eben so gut, wie jedes andere Alkohol-Verfahren. (Zeitschrift d. Ver. f. Rübenzucker-Ind. in Oestreich-Ungarn, 1872, Juliheft; als Separatabzug eingesandt.)

Technische Notizen.

Englische Patente. H. DEACON, *Darstellung von schwefelsauren Alkalien und von Chlor.* Ueber die hocherhitzten Chloride der fixen Alkalien leitet man ein Gemenge von Schwefligsäure, Luft (oder Sauerstoff) und Wasserdampf. Die nach der Einwirkung entweichenden, Salzsäure enthaltenden Gase führt man über erhitzte Ziegelstücke, die vorher mit Kupfervitriollösung getränkt worden. Durch dies letztere Verfahren zerlegt sich die Salzsäure in Wasserdampf und Chlor. Die zwei Operationen, das Ueberführen der Chloride in Sulfate und das Freisetzen des Chlors, können getrennt von einander, oder auch vereint, ausgeführt werden. Im letzteren Falle vertheilt man die Chloride und die glühenden Ziegelstückchen in abwechselnden, über einander liegenden Schichten. — T. J. SMITH für A. MÜLLER, Hard, Schweiz, *Ueberziehen mit Seide.* Seide wird in Salzsäure oder sonst einem geeigneten Mittel gelöst, und in diese Lösung taucht man die zu überziehende Wolle, welche nach dieser Behandlung weit besser Anilinfarben aufzunehmen im Stande ist. — R. MILLBRUN und T. BROWNING, *Behandlung von Cloakenstoffen.* Die Specialität besteht im Trocknen des von der Cloakenflüssigkeit abgesonderten festen Theiles in Retorten unter fortwährendem Umrühren. — W. E. GEDGE für N. QUILAVERTH, Paris, *Preservation thierischer und pflanzlicher Stoffe.* Die zu präparirenden Substanzen werden in verdünnter Salzsäure aufweichen gelassen und dann getrocknet. — A. M. CLARK für W. W. WICKES, Newyork, *Eisen- und Stahlfabrication.* Dem Rohmateriale wird ein aus etwa 38 Thln. Kieselsäure, 40 Thln. Magneteisenstein und 10 Thln. Eisenoxyd bestehendes Gemenge zugesetzt. Für Schmiedeeisen und Stahl nimmt man ungefähr 20 Pfd. dieser Composition auf je 1 Tonne Roheisens, und für Gusseisen etwa 160 Pfd. auf die Tonne. Die resultirenden Materialien sollen sich durch vermehrte Hämmerbarkeit, grössere Homogenität und bedeutende Härte auszeichnen. — E. WATTEEN für DE TERRÉ und DE MERCADER, Lüttich, Belgien, *Explosivkörper.* Es sind dies die unter dem Namen „Pyrolith" bekannten Verbindungen und enthalten Säge-

staub oder sonst eine kohlenstoffreiche Substanz, Salpeter (Kali- und Natron-), Schwefelpulver und Kohlenstaub in den folgenden Verhältnissen: zum Sprengen harter Gesteine 12,5 Thle. Sägestaub, 67,5 Thle. Kalisalpeter und 20 Thle. Schwefel; zum Sprengen minder harter Formationen, wie Dolomit, Kalkstein, Kohlenlager, werden 11 Thle. Sägemehl, 51,5 Kali-, 16 Natronsalpeter, 1,5 Thl. Kohlenstaub u. 20 Thle. sublimirten Schwefels empfohlen. — J. Lodge, *Künstliches Feuermaterial*. Mischung von Kohlenstaub, Theer, Mehlkleister und zuweilen auch einigen alkalischen Salzen. (Ber. Chem. Ges. 5. 487.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 31. **Chemisches Central-Blatt.** 31. Juli 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

Ernst v. Meyer, Ueber *die in einigen englischen Steinkohlen eingeschlossenen Gase.* Vf. hat im Anschlusse an seine früheren Untersuchungen (C.-Bl. 1872. 301) verschiedene englische Kohlensorten auf die darin eingeschlossenen Gase untersucht. Die Bezeichnung der Kohlensorten war folgende: A. Kohlen aus dem Newcastler-Districte. I. Sample of Low Main Seam from Bewicke Main Colliery, stellenweise deutlich schieferige Kohle von verwittertem Aussehen. II. Sample of Maudlin Seam from Bewicke Main Colliery, sehr harte Kohle von glänzendem muscheligen Bruche; deutlich geschichtet. B. Kohlen aus dem Districte Newcastle-Durham. III. Sample of Main Coal Seam from Urpeth Colliery, Kohle mit glänzendem Bruche und deutlicher Schieferung. IV. Sample of ⁵/₄ Seam from Urpeth Colliery about 30 fathoms from the surface, unregelmässig schieferige Kohle von glänzendem Bruche. C. Kohlen aus dem Districte Durham. V. Sample of Wingate Grange Colliery ⁵/₄ Seam 74 fathoms from surface, Kohle von deutlich schieferiger, hin und wieder faseriger Structur. VI. Sample of Wingate Grange Colliery, Low Main Seam 108 fathoms from surface, unregelmässig, aber deutlich schieferige Kohle. VII. Sample of Wingate Grange Colliery, Harvey Seam, 148 fathoms below surface, sehr harte, schwefelkieshaltige Kohle mit glänzendem muscheligen Bruche. VIII Sample of Upper or Harvey Seam Emily Vil., Woodhouse close Colliery, 25 fathoms from surface. Der District, dem sie angehörte, war nicht angegeben. Ausgezeichnet schieferige Kohle.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
CO_2	5,55	8,54	20,86	16,51	0,34	1,15	0,23	5,31
CH_4	6,52	26,54	—	Spur	85,80	84,04	89,61	50,01
O	2,28	2,95	4,83	5,65	Spur	0,19	0.55	0,63
N	85,65	61,97	74,31	77,84	13,86	14,62	9,61	44,05
Gas in 100 Grm.	25,2	30,7	27,0	24,4	91,2	238,0	211,2	84,0

Die untersuchten Gase aus englischen Kohlen zeigen also keine unerwarteten Eigenthümlichkeiten. Dieselben enthielten keinen durch Schwefelsäure absorbirbaren Bestandtheil. Von verbrennlichen Gasen fand sich nur Grubengas vor, welches in sehr wechselnden Mengen auftrat; der Unterschied nach den drei Bezirken ist auffallend. Während die Durham-Kohlen ein an Grubengas sehr reiches Gas enthalten (welches in seiner Zusammensetzung einigen von Playfair untersuchten Gasen sehr nahe kommt), sinkt bei den Newcastler Kohlen der Grubengasgehalt rapid u. verschwindet bei denen des Newcastle-Durham-Districtes vollständig. In naher Beziehung zu dem Gehalte an Grubengas scheint die eingeschlossene Gasmenge zu stehen. Die gasreichsten Kohlen sind die des Durham-Districtes

und deren Gase enthalten auch das meiste Grubengas. Die zuletzt aufgeführte Kohle (VIII), welche der Zusammensetzung ihres Gases nach zwischen den Durham- u. Newcastle-Kohlen steht, enthält auch eine entsprechende Gasmenge. Die Kohlen aus den Districten Newcastle und Newcastle-Durham sind in Bezug auf Gasgehalt wenig verschieden, wenn auch eine Steigerung desselben bei Kohle (II), deren Gas 26,54 p. c. Grubengas aufweist, zu bemerken ist. Dass diese Regelmässigkeit nicht allgemein zutrifft, ergiebt sich aus den früheren Untersuchungen Zwickauer und westphälischer Kohlen. Die Beziehungen zwischen Menge und Natur der eingeschlossenen Gase werden jedenfalls durch so mannigfaltige Umstände bedingt, wie Druck und Temperatur, denen die Kohlen im Innern der Erde ausgesetzt sind, Gehalt an Schwefelkies etc., dass nur ein gründliches Studium der localen Verhältnisse zur weiteren Aufklärung dieser Fragen beitragen kann. Ueberraschend gross ist der Gasgehalt der Durham-Kohlen (VI u. VII) Dieselben sind sehr dicht und hart. Nimmt man ihr spec. Gew. zu 1,3 an (nach Playfair und de la Beche schwankt das spec. Gew. englischer Kohlen zwischen 1,25 und 1,35), so kommt den eingeschlossenen Gasen unter gewöhnlichem Drucke ein etwa dreifaches Volumen zu. Jedenfalls sind dieselben in Hohlräumen von ausserordentlicher Kleinheit unter sehr bedeutendem Drucke eingeschlossen. So viel geht mit Gewissheit aus den angestellten Versuchen hervor, dass die Menge des in den Durham-Kohlen eingeschlossenen Gases und sein Reichthum an Grubengas zur Entstehung schlagender Wetter beitragen werden. Die Kohlen aus den anderen Districten machen in dieser Hinsicht einen ungefährlichen Eindruck. Im Allgemeinen zeigt sich mit Zunahme der Kohlensäure eine Abnahme des Grubengases und umgekehrt. Das Gas aus Kohle I macht eine Ausnahme von dieser sonst durchgängigen Regelmässigkeit; dasselbe müsste eine grössere Menge Kohlensäure enthalten. Die an Grubengas reichsten Kohlen (V, VI u. VII) sind die an Kohlensäure ärmsten und umgekehrt (Kohlen III u. IV). Was endlich das Verhältniss von Sauerstoff und Stickstoff betrifft, so ist in derselben Weise, wie Vf. früher gezeigt hat, ein Zurücktreten des Sauerstoffes und Ueberwiegen des Stickstoffes zu bemerken, sei es nun, dass der Stickstoff theilweise bei der Bildung der Kohlen eingeschlossen wurde oder dass er später hinzugetretener atmosphärischer Luft angehörte, deren Sauerstoff zum grössten Theile von der Kohle zur Oxydation verbraucht ist. (J. prakt. Chem. [N. F.] **5**. 407.)

Ernst v. Meyer, Nachtrag zu den früheren Versuchen über *Zwickauer Kohlen* (C.-Bl. 1872. 301). Untersuchung der Gase einiger der früher untersuchten Kohlen nach mehrtägiger Erwärmung auf 45°. (Journ. pr. Chem. [N. F.] **5**. 416.)

John Parry, Ueber *die in den Coaks enthaltenen Gase.* (Polyt. Journ. **204**. 470; C.-Bl. 1872. 295.)

Th. Petersen, *Fünffach gewässertes Natriummetasilicat.* (J. pr. Chem. [N. F.] **5**. 397; C.-Bl 1872. 435.)

A. Leist, Einwirkung von *Ammoniak auf chlorchromsaures Kali.* Vf. hat das von Heintze (C.-Bl. 1871. 690) beschriebene Salz, $Cr_2\Theta_6(\Theta K)_2$, von Neuem dargestellt. Dasselbe besitzt die von H. angegebenen Eigenschaften Der einzige Unterschied zeigt sich in der Reaction. Die so weit verdünnte Lösung des Salzes, dass die Färbung derselben der Beobachtung nicht hinderlich ist, röthet Lakmuspapier und Lakmuslösung ganz deutlich. Ausserdem giebt dieses Salz schwache, aber sehr deutliche Ammoniakreaction, selbst nach sechsmaligem Umkrystallisiren. Ebenso ergiebt auch die qualitative Analyse neben viel Chromsäure Spuren von Chromoxyd, und ganz besonders abweichende Resultate ergiebt die quantitative Analyse. Auch bemerkte Vf. zweimal bei Darstellung des Salzes, dass wohl ein schwaches Zusammenbacken neben Temperaturerhöhung eintrat, ersteres aber doch lange nicht so bedeutend, wie es H. angiebt. Obgleich Vf. bei der zweiten Darstellung des Salzes bedeutend länger Ammoniak hatte einwirken lassen als H. vorschreibt, war es ihm doch nicht gelungen, das chlorchromsaure Kali völlig zu zersetzen. Er erhielt ein Salz, dessen Eigenschaften die oben beschriebenen sind, und in der Mutterlauge befanden sich neben viel Chlorammonium geringe Mengen von chlorchromsaurem Kali, Chromchlorid u. wahrscheinlich saures chromsaures Ammoniak. Die Krystalle des dargestellten Salzes lieferten, 4 resp. 6 Mal umkrystallisirt, zerrieben u. zwischen Fliesspapier gepresst, in beiden Fällen ein braunes Pulver, welches, bei 110° getrocknet, keinen Gewichtsverlust zeigte, und stärker erhitzt wie saures chromsaures Kali theilweise zu Chromoxyd reducirt wurde. Die Analysen der Salze von verschiedener Darstellung führten zwar nicht zu ganz übereinstimmenden Zahlen, es ergab sich aber doch aus dem Verhältnisse der Gewichtsmengen der Bestandtheile, dass nur saures chromsaures Kali vorliegen konnte, verunreinigt durch etwas saures chromsaures Ammoniak und Chromoxyd, und nicht ein Salz, wie es H. gefunden haben will. (J. pr. Chem. [N. F.] **5**. 232.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

H. Kolbe, Ueber *Nitrocarbol.* Wenn man monochloressigsaures Kali in wässriger Lösung mit salpetrigsaurer Kalilösung vermischt und erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und unter reichlicher Gasentwicklung zuletzt braun. Vf. vermuthet, dass die im ersten Stadium der Reaction entstandene gelbe Salzlösung nitroessigsaures Kali enthält, und stützt sich dabei hauptsächlich auf das Ergebniss der weiteren Reaction. Mit dem Eintreten der Gasentwicklung (Kohlensäure) destillirt nämlich ein in Wasser untersinkendes Oel über von nicht besonders angenehmem ätherischen Geruche, dessen Menge um so beträchtlicher wird, je concentrirter die Lösungen von monochloressigsaurem und salpetrigsaurem Kali genommen werden. Dieses Oel ist einigermassen in Wasser löslich; mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, siedet es constant bei 101°. Es brennt mit gelblichweisser fahler Flamme, enthält kein Chlor. Die Analyse gab Zahlen für die Formel $\mathrm{CH_3NO_2}$. Die Verbindung ist demnach mit dem salpetrigs. Methyloxyd isomer und ohne Zweifel nitrirtes Grubengas, *Nitrocarbol.** Sie unterscheidet sich vom salpetrigsauren Methyloxyd so sehr, dass kaum eine Aehnlichkeit zwischen beiden aufzufinden ist. Sie wird u. a. von Kalilauge gelöst und nachher durch Säuren nicht wieder ausgeschieden. Beim Stehen oder Erwärmen färbt sich die alkalische Lösung gelb, zuletzt tief dunkel und entwickelt beim Kochen reichlich Ammoniak. Aehnlich verhält sie sich gegen Barytwasser. Auch von Ammoniak wird sie aufgenommen und erzeugt damit eine neue Substanz, welche beim langsamen Verdunsten krystallisirt. Die keinen zu grossen Ueberschuss an Ammoniak haltende Lösung wird durch salpetersaures Silber eigelb gefällt. Diese gelbe Farbe geht nach wenigen Augenblicken in Schwarz über, wahrscheinlich in Folge von Reduction zu metallischem Silber. Ueber jenes und das sonstige interessante Verhalten derselben wird Vf. demnächst ausführlicher berichten. Das Nitrocarbol enthält die Elemente von 1 Mol. Ammoniak und 1 Mol. Kohlensäure $= \mathrm{H_3N + CO_2}$ oder auch von Carbaminsäurehydrat $= \mathrm{CO(H_2N)OH}$. Seine Bildung ist leicht zu erklären, wenn man annimmt, dass monochloressigsaures u. salpetrigsaures Kali im ersten Stadium der Reaction sich in Chlorkalium und nitroessigsaures Kali umwandeln und dass das, wie es scheint, sehr unbeständige nitroessigsaure Kali sich gleich weiter mit Wasser in Nitrocarbol und saures kohlens. Kali zersetzt. — Endlich spricht Vf. die Ansicht aus, dass das von V. Meyer und O. Stüber entdeckte *Nitroäthan* (C.-Bl 1872. 420) die nächst höhere homologe Verbindung des Nitrocarbols, nämlich Methylnitrocarbol ist und lässt gegenwärtig, um diese Ansicht zu prüfen, grössere Mengen von Chlorpropionsäure bereiten, um aus dem Kalisalze das Methylnitrocarbol darzustellen und dieses dann mit dem aus Jodäthyl und salpetrigsaurem Silber entstehenden Nitroäthan (Meyer u. Stüber) zu vergleichen. Auch lässt er weiter versuchen, ob, wie zu erwarten steht, die beiden isomeren Chlorpropionsäuren mit salpetrigsaurem Kali verschiedene Producte liefern. (Journ. pr. Chem. [N. F.] 5. 427.)

Ad. Wurtz, Ein *neues Condensationsproduct des Aldehyds.* Den über diesen Gegenstand bereits vorliegenden Angaben (C.-Bl. 1872. 402) ist noch Folgendes hinzuzufügen. Vf. nennt den Körper $\mathrm{C_4H_8O_2}$, welcher „zugleich *Aldehyd* und *Alkohol* ist", *Aldol.* Sein spec. Gew ist gleich 1,1208 bei 0°, 1,1094 bei 16° und 1,0819 bei 49,6°. Er besitzt ein grosses Lichtbrechungsvermögen; der Brechungscoëfficient für Gelb = 1,458 und für Roth = 1,455. Sein Geschmack ist zugleich aromatisch und bitter. Er mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser und Alkohol und ist auch in Aether löslich; in reinem Zustande giebt er mit Wasser eine klare Lösung. Er lässt sich ohne anscheinende Veränderung bis 100° erhitzen und destillirt unter einem Drucke von 2 Cmtr. bei 90°; über 135° aber zersetzt er sich, wie bereits angegeben, in Crotonaldehyd und Wasser nach $\mathrm{C_4H_8O_2 = C_4H_6O + H_2O}$. Der Aldol reducirt ammoniakalisches Silber und alkalische Kupferlösung. Die bereits erwähnte Verbindung mit Essigsäureanhydrid, $\mathrm{C_4H_7O(C_2H_3O_2)}$, ist eine farblose, fast neutrale, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Flüssigkeit, die sich mit Wasser bei 100° unter Bildung von Essigsäure spaltet. Mit Barytwasser auf 100° erhitzt, giebt sie essigs. Baryt und zugleich Flocken einer harzigen Substanz, wahrscheinlich Aldehydharz. Ausserdem wurde noch eine zweite Verbindung mit Essigsäureanhydrid von der Formel $\mathrm{C_4H_6(C_2H_3O_2)_2}$ erhalten. Durch Salpetersäure wird der Aldol energisch oxydirt. Mit conc. Jodwasserstoffs. erhitzt er sich und giebt eine sehr dicke Flüssigkeit, in welcher sich Flocken abscheiden. Erstere ist sehr veränderlich und bräunt sich nach kurzer Zeit; sie wurde nicht analysirt.

---

*Vf. hat bereits in seiner Schrift: „Ueber die chemische Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe" (Braunschweig bei Fr. Vieweg u. Sohn 1869) S. 7 vorgeschlagen, das Grubengas „Carbol" zu nennen, um die mancherlei Derivate desselben kurz bezeichnen zu können. Obige Verbindung wird demnach *Nitrocarbol* heissen.

Mit Phosphorchlorid erhält man einen Körper wahrscheinlich von der Zusammensetzung $C_4H_7Cl_3$, welcher wegen seiner Veränderlichkeit nicht genau untersucht werden konnte. Hieran knüpft der Vf. Betrachtungen über die von ihm angenommene (a. a. O.) Constitutionsformel des Aldols. Derselbe enthält hiernach eine Aldehydgruppe und ein alkoholisches Hydroxyl; „er ist an dem Ende Aldehyd und in der Mitte secundärer Alkohol." Ausser dem Aldol entsteht durch Condensation des Aldehyds unter dem Einflusse von Salzsäure noch ein zweites Product, $C_8H_{14}O_3 = (C_4H_7O)_2O$, *Aldolanhydrid* nach:

$$\begin{array}{l} CH_3-CH[OH]-CH_2-CHO \\ CH_3-CHO[H]-CH_2-CHO \end{array} = \begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2-CHO \\ | \\ O \\ | \\ CH_3-CH-CH_2-CHO \end{array} + H_2O$$

Der neue Körper enthält zwei Aldehydgruppen CHO, und besitzt infolge dessen kräftig reducirende Wirkung. (C. r. **74.** 1361.)

J. Riban, Ueber *condensirte Aldehyde und Aldane.* Die Aldehyde geben bekanntlich durch Einwirkung von verschiedenen Agentien, besonders von Chlorwasserstoff, unter Austritt von Wasser, Condensationsproducte. Kekulé stellte auf diese Weise zuerst den Crotonaldehyd dar; Borodin u. Vf. kündigten die Entstehung eines analogen Productes aus Valeraldehyd an; Wurtz gewann in neuester Zeit das Anhydrid des Aldols (s. vor. Art.), welcher als eine Verbindung von 4 Mol. Aldehyd minus H_2O zu betrachten ist. Vf liefert hierzu neue Beiträge, indem er die Elimination von Wasser durch ein Metall, welches im Stande ist, das Wasser zu zersetzen, bewirkt hat. *Acetaldehyd* giebt mit Natrium Wasserstoff und Aldol, $C_4H_8O_2$, ausserdem eine Substanz, welche Aldolanhydrid zu sein scheint. *Valeraldehyd* giebt mit Natriumamalgam oder Natrium eine Verbindung $C_{10}H_{18}O$, die bei 190° siedet und gleich 2 Mol. Valeraldehyd minus H_2O ist. — Auch mit Zinkspänen lässt sich die Reaction hervorbringen. *Acetaldehyd* auf 100—104° mit Zinkspänen in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt, giebt Wasserstoff, Zinkoxydhydrat und mehrere Condensationsproducte, unter denen sich Crotonaldehyd, etwas Aldol und ausserdem ein *neuer*, zwischen 140 und 160° siedender *Körper* findet. Letzterer hat die Formel $C_6H_{10}O_2$, repräsentirt also 3 Mol. Aldehyd minus H_2O. Er stellt eine leicht bewegliche farblose Flüssigkeit dar, deren Geruch an Minze erinnert; leichter als Wasser; scheint sich durch wiederholte Destillation unter Abscheidung von Wasser in noch höhere Condensationsproducte zu verwandeln; verbindet sich mit zweifach-schwefligsauren Alkalien zu krystallisirten Körpern. Seine Constitutionsformel ist:

$$\begin{array}{c} H_2C-COH \\ | \\ HC-CH_3 \\ | \\ H_2C-COH \end{array}$$

Er muss durch Hydrogenation einen Aldehydalkohol und Glykol liefern. Er unterscheidet sich von dem Benzol nur durch ein plus von $2H_2O$ und könnte vielleicht diesen Körper oder ein Isomeres desselben durch Deshydratation liefern. Vf. wird dies näher untersuchen. — *Valeraldehyd*, wie der vorige behandelt, giebt verschiedene Condensationsproducte, besonders die Verbindung $C_{10}H_{18}O$, welche vom Vf. schon früher durch blosses Erhitzen dieses Aldehyds auf 220—230° erhalten wurde. Dieser Körper ist eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit mit zuckrigem Nachgeschmacke; Siedep. 190°; spec. Gew. 0,914 bei 0°. Er repräsentirt 2 Mol. Valeraldehyd minus H_2O. Dampfdichte gef. 5,9 (ber. 5,3). — *Benzaldehyd.* Reines, von Benzoësäure freies Bittermandelöl wird ebenfalls durch Zink bei 250—260° in geschlossenen Gefässen angegriffen. Es bildet sich ein reichlicher Niederschlag an Zinkoxyd und ein Theil desselben geht eine krystallinische Verbindung ein. Wasserstoff entwickelt sich hierbei nicht. — *Aceton* wird durch Zink selbst bei 29?° nicht angegriffen. Vf. schlägt für diese condensirten Aldehyde den allgemeinen Namen *Aldane* vor. Darnach würden die aus dem Acetaldehyd gewonnenen Körper *Diacetaldan* und *Triacetaldan*, das von Wurtz dargestellte Anhydrid des Aldols *Tetracetaldan*, und das Condensationsproduct des Valeraldehyds *Divaleraldan* heissen. (C. r. **75.** 96.)

H. Kolbe erklärt die von Ad. Wurtz (s. o.) gewählte Charakterisirung des *Aldols* als einen Aldehydalkohol für eine reine Phrase, da die Aldehydnatur einzig und allein aus reducirenden Eigenschaften des Körpers und die alkoholische aus der Verbindbarkeit mit Essigsäureanhydrid hergeleitet sei. In diesem Sinne gebe es noch manche Aldehydalkohole, z. B. das Brenzkatechin, welches ebenso, vielleicht noch intensiver reducirend wirkt als der Aldol und dabei auch von den charakteristischen Eigenschaften der Alkohole im Wurtz'schen Sinne ebenso viel besitzt als der Aldol. Es eröffnet sich ferner, wenn man sich der Wurtz'schen Auffassung hingiebt, eine Fülle neuer Ideen: „Die Milchsäure ist natürlich ein Säurealkohol, sie enthält in jenem Sinne „am Ende Carboxyl und in der Mitte alkoholisches Hydroxyl." Die Amidosalicylsäure ist eine Alkohol-Ammoniak-Säure, da sie „in der Mitte alkoholisches Hydroxyl und ammoniakalisches Amid und am Ende Carboxyl enthält" etc. Hat der Aldol, was durch experimentelle Untersuchungen anderer Art als die von Wurtz erst noch zu entscheiden ist, wirklich die Zusammensetzung, welche durch die oben gegebene Formel ausgedrückt ist, eine Formel, die Vf. in folgende andere, im

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \\ HO\end{matrix}\right\} C \\ H_2\end{matrix}\right\} C' \\ H\end{matrix}\right\} OO$$

Wesentlichen gleich bedeutende zurückzuübersetzen sich gestattet, so ist derselbe, um den Sinn dieser Formel in Prosa auszusprechen, nichts weiter, als der Aldehyd einer Isooxybuttersäure, also eine dem längst bekannten Salicylsäurealdehyd analoge Verbindung. Oxybuttersäurealdehyd ist eine Jedem verständliche, nicht misszuverstehende Bezeichnung, Aldehyd-Alkohol ein vieldeutiges unklares Wort, welches höchstens dem chemischen Schüler imponirt oder düpirt. (Journ. prakt Chem. [N. F.] **5**. 465.)

H. Byasson, Ueber das *Sulphhydrat des Chlorals.* Wenn man Chloral bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelwasserstoff behandelt, so wird letzterer absorbirt, wobei Wärmeentwicklung stattfindet. Das flüssige Chloral wird beinahe fest und nach 24 Stdn. ist die Reaction beendigt. Der neue Körper, *Chloralsulphhydrat*, hat die Zusammensetzung $C_4HCl_3O_2,2HS$, ist weiss, sehr unangenehm riechend und von eigenthümlichem, an Chloralhydrat erinnerndem Geruche; er krystallisirt durch langsame Verdunstung seiner Lösung in Aether, Alkohol oder Chloroform in rhomboidalen Blättchen oder geraden vierseitigen Prismen, schmilzt bei 77° und siedet bei 123° (bei 0,7385 Mtr.); er verdampft wie Campher und seine Dämpfe schwärzen auf grosse Entfernung mit einem Bleisalze getränktes Papier. Er ist in jedem Verhältnisse in wasserfreiem Alkohol, Aether und Chloroform löslich, zersetzt sich mit Wasser langsam unter Abscheidung von Schwefel in Schwefelwasserstoffgas, Salzsäure und Chloralhydrat, wobei noch eine geringe Menge eines flüssigen Körpers entsteht, welcher die Eigenschaften des Vierfach-Chlorkohlenstoffes besitzt. Mit wässrigen Alkalien tritt Zersetzung ein nach: $C_4HCl_3O_2,2HS + 2(KO,HO) = C_2HCl_3 + C_2HKO_4 + KS,HS + 2HO$. Das Chloralsulphhydrat wird durch conc. Salpetersäure rasch unter Entwicklung salpetriger Dämpfe oxydirt, wobei Schwefelsäure und Trichloressigsäure entstehen. Kalte conc. Schwefels. ist ohne Einwirkung; in der Wärme wird Chloral regenerirt, wobei sich unter Abscheidung von Schwefel Schwefelwasserstoff und schweflige Säure entwickeln. (C. r. **74**. 1290.)

J. Battershall, Ueber *einige Abkömmlinge des Naphtalins.* 1. *Naphtoë-Aldehyd.* Die früheren Angaben des Vf's. über diesen Körper (C.-Bl. 1871. 631) bedürfen einer Berichtigung. Es hat sich nämlich gezeigt, dass sich in dem flüssigen Aldehyd nach längerem Stehen einzelne Krystalle bildeten, während der grössere Theil flüssig blieb. Die vom Vf. für rein gehaltene Verbindung war demnach noch ein Gemenge. Der Grund davon konnte nur darin liegen, dass die nach den Angaben von Merz vorgenommene Trennung der Naphtalinsulphosäuren keine vollständige gewesen war, und in der That zeigte eine Probe der Naphtoësäure, welche das flüssige Aldehyd geliefert hatte, keinen ganz constanten Schmelzpunkt. Vf. stellte deshalb zunächst die beiden Säuren Naphtoë- und Isonaphtoës. in absolut reinem Zustande dar. Die Trennung dieser beiden Säuren von einander gelingt durch die sehr ungleichen Löslichkeitsverhältnisse der Calciumsalze noch leichter als die der isomeren Sulphosäuren. Von jeder Säure wurde dann das reine Calciumsalz mit ameisensaurem Calcium innig gemischt der Destillation unterworfen. Zu seinem Erstaunen erhielt Vf. jetzt bei Anwendung des reinen naphtoësauren Salzes gar kein Aldehyd oder nur sehr geringe Spuren davon, dagegen sehr grosse Mengen von Naphtalin. Es steht dieses im Einklange mit den Angaben von Hofmann, dem es ebenfalls nicht gelang, die Naphtoësäure in Aldehyd zu verwandeln. Offenbar liegt die Temperatur, bei welcher das Calciumsalz für sich in Naphtalin und kohlensaures Calcium zerfällt, niedriger, als die, bei welcher die Wechselwirkung der beiden gemengten Salze auf einander stattfindet. Vf. hat den Versuch mit ziemlich ansehnlichen Quantitäten dreimal wiederholt, aber immer das gleiche negative Resultat erhalten. Auffällig dabei ist aber, dass die Naphtoësäure, wenn sie noch mit einer verhältnissmässig kleinen Menge von Isonaphtoësäure verunreinigt ist, wie es bei den früheren Versuchen der Fall war, augenscheinlich an der Reaction theilnimmt, denn der flüssige Aldehyd, welcher dann erhalten wird, besitzt ganz andere Eigenschaften, als der Aldehyd der Isonaphtoësäure. Wird das reine isonaphtoësaure Calcium in derselben Weise behandelt, so entsteht freilich auch Naphtalin, aber daneben erhält man eine ziemlich reichliche Menge eines sehr schönen Aldehyds. Derselbe wurde durch Ueberführung in das schwefligsaure Natriumdoppelsalz, wie früher beschrieben, gereinigt. Als dieses Salz mit einer verdünnten Lösung von kohlens. Natrium destillirt wurde, erstarrte der mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigende Aldehyd schon in der Kühlröhre zu blendend weissen Krystallen. Er ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in siedendem etwas, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Aus siedendem Wasser krystallisirt er in sehr voluminösen, dünnen glänzenden Blättchen. In derselben Form erhält man ihn beim freiwilligen Verdunsten seiner alkoholischen Lösung. Sein Schmelzpunkt wurde constant bei 29,5° gefunden. Uebermangansaures Kalium oxydirt ihn beim Erwärmen sehr leicht unter Bildung von reinem isonaphtoësauren Kalium (die daraus abgeschiedene Säure schmolz constant bei 182°) und Abscheidung von Manganhydroxyd. Conc. Salpetersäure löst ihn bei gelindem Erwärmen leicht unter Bildung einer krystallinischen, nicht sauren Nitroverbindung, welche sich auf Zusatz von Wasser abscheidet. Wasserstoff im Entstehungszustande verwandelt es in nicht krystallisirende, schwer zu reinigende Verbindungen. *Hydroisonaphtamid.* Das

Isonaphtaldehyd löst sich beim Uebergiessen mit alkoholischem Ammoniak leicht auf. Lässt man die klare Lösung in einem gut verkorkten Gefässe mehrere Tage stehen, so scheidet sich die ganze Menge des Aldehyds in Form eines unlöslichen Amides ab, welches sich an den Gefässwänden in farblosen harten, aus kleinen Krystallen bestehenden Massen absetzt. Die Analyse ergab für diese Verbindung die dem Hydrobenzamid entsprechende Zusammensetzung $(C_{10}H_7.CH)_3N_2$. Das Hydroisonaphtamid ist in Wasser, kaltem Alkohol und Aether ganz unlöslich. Siedendes Wasser scheint nicht darauf einzuwirken, bei längerem Kochen mit Alkohol löst es sich, aber unter Zersetzung in Isonaphtaldehyd und Ammoniak. Dieselbe Spaltung erleidet es mit ausnehmender Leichtigkeit, wenn man es mit verdünnter Salzsäure ganz gelinde erwärmt. Man kann diese Eigenschaft vortrefflich bei der Stickstoffbestimmung verwerthen. Es schmilzt bei 146—150°, verwandelt sich bei dieser Temperatur aber in eine gelbe, glasartig erstarrende Masse.

2. *Sulphonaphtoësäuren.* Naphtoësäure löst sich sehr leicht und in sehr grosser Menge in rauchender Schwefelsäure auf. Diese Lösung giebt unmittelbar nach ihrer Darstellung in der Regel mit Wasser einen Niederschlag, lässt man sie aber ungefähr 24 Stdn. stehen, so scheidet sich beim Eingiessen in Wasser keine Naphtoësäure mehr ab. In den Lösungen sind wenigstens zwei isomere Sulphosäuren, $C_{10}H_6\begin{cases}CO.OH\\SO_2.OH\end{cases}$, enthalten, von denen sich die eine, welche Vf. *α-Sulphonaphtoësäure* nennt, leicht rein darstellen lässt. Neutralisirt man die Lösung mit kohlensaurem Barium und dampft das Filtrat auf ein kleines Volumen ein, so krystallisirt zuerst vorzugsweise *α-sulphonaphtoësaures Barium*, und dieses kann durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser leicht in grossen, prachtvoll ausgebildeten, farblosen und durchsichtigen, wahrscheinlich monoklinen Krystallen erhalten werden. Die Analyse ergab für dieses Salz die Zusammensetzung: $C_{10}H_6\begin{cases}CO\,O\\SO_2O\end{cases}Ba + 4H_2O$. Die aus diesem Bariumsalze abgeschiedene freie Säure ist in Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt daraus in farblosen Nadeln und schmilzt unter geringer Zersetzung bei 230—240°. Von anderen Salzen hat Vf. bis jetzt nur das Calcium- und das Bariumsalz dargestellt; beide krystallisiren gut — Aus der Mutterlauge von dem α-sulphonaphtoësauren Barium scheidet sich beim Verdampfen ein zweites, viel leichter lösliches Bariumsalz von derselben Zusammensetzung und demselben Krystallwassergehalte ab, welches aber auf keine Weise in deutlichen Krystallen, höchstens in warzigen Aggregaten zu erhalten ist. (Zeitschr. Chem. [N. F.] **7.** 673.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

Henry E. Armstrong, Ueber die *Nitrirungsproducte der Dichlorphenolsulphosäuren.* Die früheren Versuche des Vf's. (C.-Bl. 1872. 164. 290) machten es wahrscheinlich, dass die aus Dichlorphenol entstehende Sulphosäure isomer mit den durch Chlorirung der Phenolmeta- oder Phenolparasulphosäure entstehenden Dichlorphenolsulphosäuren sei. Da bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Dichlorphenol nur wenig Sulphosäure gebildet wird, hat Vf. zur Darstellung grösserer Mengen derselben statt der Schwefelsäure das Oxychlorid, $SO_3H.Cl$, angewandt. 1 Mol. des Oxychlorids wurde allmälig zu 1 Mol. Dichlorphenol gesetzt, welches mit einer kleinen Menge Schwefelkohlenstoff verdünnt war. Die Einwirkung fand sofort statt und Ströme von Salzs. entwichen. Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffes wurde der Rückstand ungefähr 1 St. auf dem Wasserbade digerirt und nach dem Erkalten in kaltes Wasser gegossen. Es fand nahezu vollständige Lösung statt. Die Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Kalium gesättigt und eingedampft. Das so erhaltene Kaliumsalz war in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich u. schied sich in Gruppen von kurzen, undurchsichtigen, weissen Nadeln ab. Das trockne Salz wurde dann mit Salpetersäure (1,36) in der Kälte behandelt, das Nitroproduct in Kaliumsalz verwandelt und fractionirt krystallisirt. So wurde als einziges Reactionsproduct Nitrodichlorphenol vom Schmelzpunkte 121,5°, d. h. derselbe Körper erhalten, welcher durch directe Nitrirung des Dichlorphenols entsteht. Auch bei der Einwirkung von Salpetersäure bei 40—50° u. selbst von concentrirterer bei viel höherer Temperatur wurde nur dieselbe Verbindung erhalten, niemals bildete sich das bei 103° schmelzende Dinitrochlorphenol, welches Vf. früher bei gleicher Behandlung der aus Dichlorphenol mit Schwefelsäure bereiteten Sulphosäure erhalten hatte. Das bei 121,5° schmelzende Nitrodichlorphenol ist das Product, welches, wie der Vf. früher gezeigt hat, bei der Nitrirung der Dichlorphenolmetasulphosäure entsteht. Es kann daher als unzweifelhaft angesehen werden, dass durch Einwirkung von Schwefelsäure-Oxychlorid auf Dichlorphenol dieselbe Dichlorphenolmetasulphosäure entsteht u. es muss ferner durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Dichlorphenol eine andere Sulphosäure entstehen, als durch Einwirkung von Schwefelsäure-Oxychlorid. Die letztere Verschiedenheit hat Vf. auch bei den Sulphosäuren beobachtet, welche durch Einwirkung des Oxychlorids SO_3HCl auf Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Benzols entstehen. Die Salze derselben zeigen Verschiedenheiten von den der direct mit Schwefelsäure erhaltenen

Sulphosäuren. Ausserdem hat Petersen sehr ausführlich die Umwandlung des Monochlorphenols in Sulphosäure durch Schwefelsäure und die Nitrirungsproducte dieser Säure, nämlich: Dinitrochlorphenole von den Schmelzpunkten 80,5°, 69,5° und 114°, und Dichlornitrophenol, Schmelzp. 106°, beschrieben. Petersen bekam auf keine Weise eine Nitrochlorsulphosäure. Wird dasselbe Monochlorphenol mit SO_3HCl in Sulphosäure verwandelt und diese nitrirt, so entstehen total andere Producte, nämlich: 1. eine Nitrochlorsulphosäure, ausgezeichnet durch die Unlöslichkeit ihres Kaliumsalzes, und 2. ein bei 103° schmelzendes Dinitrochlorphenol. Vf. will später hierauf zurückkommen. Beim Nitriren von rohem Dichlorphenol und Reinigen des entstandenen Nitrodichlorphenols durch Umkrystallisiren des Kaliumsalzes schieden die Mutterlaugen immer eine kleine Menge eines orangegelben Kaliumsalzes ab, welches der Analyse zufolge auch das Salz eines Nitrochlorphenols oder eines von den drei bekannten verschiedenen ist. Dasselbe wurde erhalten durch Nitriren der aus Dichlorphenol mit SO_3HCl bereiteten Sulphosäure. Dieses Salz krystallisirt mit 1 Mol. Wasser und liefert bei der Zersetzung mit verdünnter Säure ein Nitrodichlorphenol, welches bei 95° schmilzt, fast unlöslich in Wasser ist und daraus in kurzen hellgelben Nadeln krystallisirt.

Dinitrochlorphenol, Schmelzpunkt 103°. Dieser Körper wurde von Stenhouse durch Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure erhalten. Griess erhielt durch Einwirkung von Salpetersäure auf rohes gechlortes Phenol neben anderen Producten auch ein bei 103° schmelzendes Dinitrochlorphenol, welches Stenhouse für identisch mit dem seinigen hielt. Letzteres ist nicht der Fall. Die Verbindung von Griess ist das bei 110—111° schmelzende sogen. β-Dinitrochlorphenol und der niedriger gefundene Schmelzpunkt nur durch eine Verunreinigung veranlasst. Das zeigen schon die Arbeiten von Faust und Saame und von Fischer. Vf. hat aber auch die Verbindung von Griess, von der er eine Probe von Griess selbst erhielt, durch Umkrystallisiren gereinigt und darauf die Identität mit der bei 110—111° schmelzenden Verbindung direct nachgewiesen.

Trichlorphenolsulphosäure. Trichlorphenol wird von Schwefelsäure-Oxychlorid leicht angegriffen unter Entwickelung von Salzsäure. Das Product löst sich grösstentheils in kaltem Wasser, aber die wässrige Lösung der Sulphosäure wird beim Stehen unter Abscheidung von Trichlorphenol zersetzt. (Journ. Chem. Soc. [2] **10.** 93; Zeitschr. Chem. [N. F.] **7.** 677.)

C. Girard, Neues Verfahren zur *Darstellung des Alizarins aus Paranaphtalin, Anthracen oder deren Homologen.* Man verwendet das Product, welches zwischen 290 und 360° C. destillirt, rectificirt es durch Destillation und Druck, und sammelt die Substanz, welche zwischen 300 und 335° übergeht. Dieses Gemisch behandelt man mit Salzsäure und chlors. Kali, so dass es in vierfachgechlorte Producte umgewandelt wird. Diese vierfachgechlorten Substanzen werden oxydirt entweder mittels Salpeters. im Wasserbade, oder mittels eines Metalloxydes (Mennige oder braunem Bleioxyd) und Schwefels. oder Essigs. Im ersten Falle erhält man ein Gemisch von Dichloranthrachinon und Chlorür von Chloroxyanthranyl. Diese Substanzen werden mit einer alkoholischen Aetznatronlösung in Gegenwart eines Metalloxydes (Zinkoxydes, Bleiglätte, Kupferoxyd) behandelt. Das Metalloxyd hat den Zweck, das letzte Aequivalent Chlor dem chloroxyanthranilsauren Natron zu entziehen und es wie das Dichloranthrachinon in Alizarins. umzuwandeln. Die Reinigung geschieht mittels Benzin, Petroleum etc., welches die fremden Stoffe auflöst, und successiver Fällungen der alkalischen Lösungen durch die Mineralsäuren. Man kann auch die fremden Stoffe mittels ein wenig Alaun abscheiden, wonach man mit einem neutralen Natron- oder Kalisalze operirt. (Vf. hat diese Mittheilung bei der Société industrielle de Mulhouse am 5. Oct. 1869 in einem versiegelten Packete deponirt, welches auf sein Verlangen in der Sitzung vom 31. Jan. 1872 eröffnet wurde.) (Bull. Soc. Ind. de Mulhouse **42.** 47; Pol. J. **204.** 490)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

G. Hüfner, Untersuchungen über „*ungeformte Fermente*" *und ihre Wirkungen.* (J. prakt. Chem. [N. F.] **5.** 372.)

Paul Horn, Ueber die sogen. *Wasserpest* (Elodea canadensis Casp.) (Arch. Pharm. **200.** 51)

A. Perepelkin berichtet über *Vegetationsversuche* in künstlichem Boden mit *Himalaya-Gerste.* (Ber. Chem. Ges. **5.** 477.)

H. Byasson, Ueber die *physiologische Wirkung des Ameisenäthers.* Dieselbe ist ganz ähnlich, wie die des Chloroforms, nur etwas schwächer. Essigäther dagegen zeigte sich unwirksam. Vf. spricht die Ansicht aus, dass die Wirkung des Chloralhydrates auf den Organismus vielleicht zugleich auf die des Chloroforms und der Ameisens. zurückzuführen ist. (C. r. **74.** 1202.)

Rabuteau, Ueber die *physiologischen Eigenschaften der Opiumalkaloide.* Die Alkaloide des Opiums können nach den Untersuchungen des Vf. je nach ihrer Wirkung auf den

thierischen Organismus in 4 Gruppen gebracht werden: Einschläfernd wirkende: Morphin, Narceïn und Codeïn; giftige: Morphin, Codeïn, Thebaïn, Papaverin, Narceïn, Narkotin; Unempfindlichkeit bewirkende: Narceïn, Morphin, Thebaïn, Papaverin und Codeïn; verstopfend wirkende: Morphin und Narceïn. — Ueber die vereinigte Wirkung der Opiumbasen und des Chloroforms (oder Bromoforms) macht Vf. folgende Angaben. Wenn man Opium und Chloroform zusammengiebt, so tritt bekanntlich Schmerzlosigkeit ein, ohne dass Schlaf nothwendig ist. Als man dagegen einem Hunde unter die Haut 5 Cgrm. Chlorwasserstoffnarceïn beibrachte und darauf durch Chloroform einschläferte, so hatte er nach dem Erwachen keine Empfindung mehr. Man konnte ihn kneipen, stechen, ihm auf die Füsse treten, ohne dass er irgend ein Zeichen von Schmerz gab; gleichwohl vermochte er umher zu laufen. Dieser eigenthümliche Zustand der Empfindungsnerven dauerte einige Stunden. Vf. beobachtete ähnliche Resultate bei der Anwendung von Bromoform oder Chloral und anderen Opiumalkaloiden. (C. r. **74**. 1109.)

Bouchut, *Physiologische Wirkung der Opiumbasen*. Von den Opiumalkaloiden besitzen einige eine einschläfernde Wirkung von verschiedener Stärke, andere nicht. Diejenigen, welche in dieser Hinsicht am wenigsten wirksam sind, wirken in grösseren Dosen giftig. Das Morphin und seine Salze sind die activsten Bestandtheile des Opiums; hierauf folgt das Codeïn bezüglich der einschläfernden und anästhesirenden Wirkung. Das Narceïn steht in Bezug auf die einschläfernde Wirkung dem Codeïn nach. Das Papaverin äusserst, in Dosen von 10 Cgrm. in das Zellgewebe injicirt und in Dosen von 1 Grm. in den Magen gebracht, keinerlei Wirkung. Das Narkotin wirkt bei Dosen von 50 Cgrm. weder narkotisch noch anästhesirend; das Thebaïn und das Mekonin sind bei Dosen von 50 Cgrm. absolut wirkungslos. Auch die Opiansäure ist eine indifferente Substanz. Hiernach würden von allen Opiumbasen nur das Morphin und Codeïn eine medicinische Bedeutung haben. (C. r. **74**. 1289.)

G. **Daremberg** und **A. Mégerand**, Einfluss des krystallisirten *Digitalins* auf den menschlichen Organismus. (Ber. Chem. Ges. **5**. 483.)

Th. Husemann, *Ist die reine Carbolsäure ungiftig?* Hamberg bezeichnet die reine Carbolsäure als ungiftig und glaubt, dass die Vergiftungen, welche durch Carbolsäure hervorgebracht worden sind, durch einen verunreinigenden Stoff bedingt seien. Diese Ansicht gründet er (C.-Bl. 1871. 693) auf mehrere Versuche, die er anstellte. Vf. ist indess durch die Nachprüfung der Hamberg'schen Angaben zu dem entgegengesetzten Resultate gelangt. Durch Gehe und Co. in Dresden wurde er im Laufe dieses Winters in den Stand gesetzt, mit einer Carbols. zu experimentiren, welche von Calvert, dem bekannten Fabrikanten in Breadford, herrührte und auf der Etikette, welche durchaus den darüber von Hager und A. gemachten Angaben entsprach, als Nr. 1 bezeichnet war. Nach einer Reihe von Versuchen an Kaninchen, die das Gift theilweise in den Magen, theilweise subcutan erhielten, muss nicht allein die Giftigkeit der Carbols. Nr. 1 von Calvert behauptet, sondern auch geradezu betont werden, dass dieselbe in ihrer Giftigkeit nicht von derjenigen Carbols. abweicht, welche von Ummethun u. Husemann zu ihren früheren Versuchen benutzt worden ist. 0,5 Grm. ist bei interner, 0,4 Grm. bei externer Application die tödtliche Dosis; die Erscheinungen und der Leichenbefund sind die nämlichen. Vf. hat neuerdings auch mit einer Probe sehr schön weiss krystallisirter Carbolsäure von De Haen in List bei Hannover an Kaninchen experimentirt, die sich, wie die Carbols. Nr. 1 von Calvert, in 20 Thl. Wasser völlig löst, noch viel weniger Geruch besitzt, und auch diese ist in gleicher Weise giftig. Endlich konnte er Versuche mit Carbols. anstellen, welche durchaus rein ist und keinen Verdacht auf beigemengte Theerproducte zu bieten vermag. Er hat sowohl die Carbols. von De Haen als die früher von ihm benutzte Carbols. in der von Church (C.-Bl. 1872. 182) angegebenen Weise gereinigt, so zwar, dass er die Säure in einer ungenügenden Menge Wasser zur theilweisen Lösung brachte, wobei er jedoch das Verhältniss des als Solvens verwendeten destillirten Wassers nicht wie 1 : 20, sondern nur 1 : 15 nahm. Es nimmt dabei, wie Church zeigte, das Wasser nur Carbols., nicht aber die fremden Beimengungen auf, und erstere wird durch Uebersättigung der Flüssigkeit mit Kochsalz daraus abgeschieden. Die so erhaltene durchaus nicht unangenehm riechende Carbolsäure ruft dieselben Vergiftungserscheinungen wie die gewöhnliche Carbols. hervor und der von ihr erhaltene und wieder in Wasser gelöste Rückstand hatte keine grössere Giftigkeit als die gereinigte. Husemann muss daher die Ungefährlichkeit der reinen Carbols. durchaus in Abrede stellen und glaubt den Grund für die abweichende Ansicht Hamberg's in der Art und Weise, wie er bei seinen Versuchen verfuhr, zu finden. Zunächst ist die von ihm benutzte Dosis eine nicht geeignete, um die Frage zur Entscheidung zu bringen. Hunde ertragen, wie die früheren Thierversuche nachweisen, verhältnissmässig viel Carbols. und die interne Darreichung von 0,5 und 1 Grm. ruft selbst bei kleinen Thieren keine Vergiftungsphänomene hervor. Dann aber findet auch bei fortgesetzter Darreichung ein allmäliges Sichgewöhnen an das Gift statt, und Vf. möchte daraus erklären, dass Hamberg's Versuchsthier schliesslich selbst 3 Grm. ertrug, ohne krank zu werden. Nun kommt aber noch hinzu, dass das Thier die Säure mit Mehl zu einem Brei verrieben erhielt. Schon Lemaire

hat gezeigt, dass die gleichzeitige Injection von Carbols. und eiweisshaltigen Substanzen es nicht zur Intoxication kommen lässt. Das Gleiche, was wir vom thierischen Eiweiss wissen, muss auch vom Pflanzeneiweiss gelten. Mit Carbols. coagulirtes Eiweiss scheint überall nicht giftig zu wirken. So ist denn der betreffende Versuch Hamberg's als nicht concludent zu betrachten. Es kommt ferner noch hinzu, dass Hamberg nicht angegeben hat, ob sein Hund vorher gefressen hat. Vf. hat wiederholt gesehen, dass bei Thieren mit mehr oder minder gefülltem Magen die Vergiftungs-Erscheinungen ausblieben, was einen doppelten Grund haben kann. Einmal kann eben durch vorhandene Proteïnverbindungen das Gift unschädlich gemacht werden, dann aber wird unter allen Umständen die Resorption verzögert, es gerathen immer nur kleine Mengen Carbols. in die Circulation, welche zerstört und eliminirt werden, ehe es zur Intoxication kommt. Der Versuch mit der subcutanen Injection bei Hamberg, wonach das Versuchsthier allerdings krank wurde, leidet ebenfalls an Mängeln. Zunächst war das Versuchsthier an Carbols. gewöhnt; dann aber ist die Säure concentrirt eingespritzt, wodurch eine Verätzung, die später sogar zum Absterben der betreffenden Hautpartie führte, sich bildete. Daraus resultirte selbstverständlich wiederum die Unmöglichkeit der Resorption der Säure, die sich zum Theil chemisch durch Verbindung mit Eiweissstoffen verändert hatte, theils auch eine lederartige trockne Fläche geschaffen hatte, durch welche ein Durchdringen der Säure zu den Blutgefässen nicht möglich war. Man muss die Säure stets verdünnt injiciren. Vf hat auch neuerdings mit verschiedenen unreinen Carbolsäurepräparaten Versuche gemacht; die damit erhaltenen Resultate sind aber nicht übereinstimmend. Eine ältere Partie aus seiner Sammlung ist entschieden weniger giftig als reine Carbolsäure; eine andere Säure von De Haen, welche viel dunkler ist und auch einen entschiedenen Theergeruch besitzt, wirkt stärker toxisch, bedingt auch ausser den klonischen Krämpfen bei Kaninchen tetanische Convulsionen; eine dritte, ebenfalls ältere, wirkt dem Kreosot analog Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen, um so mehr, als Vf. beabsichtige, die Präparate in Bezug auf ihre Bestandtheile von verschiedenem Siedepunkte toxikologisch zu prüfen und wo möglich authentische Calvert'sche Präparate dabei mitzubenutzen. Vf. hält diese vorläufige Mittheilung aber für geboten, weil leicht durch die Annahme, die reine Carbols. sei ungiftig, zu Nachlässigkeiten Veranlassung gegeben werden könnte, welche vielleicht Kranke mit dem Leben büssen müssten. Selbstverständlich bezweckt Vf nicht, damit der Anwendung der unreinen Carbols. das Wort zu reden, welche nach ihrer Zusammensetzung ein Präparat von inconstanter Wirkung darstellt. (Pharm. Centralh. **13**. 262.)

John M. Maisch, Ueber *einige amerikanische Droguen*. (Amer. Journ. Pharm. [4] **2**. 193; N. Jahrb. Pharm. **37**. 342.)

John C. Lowd, Ueber *Campherpulver*. Man bereitet dasselbe am besten, indem man die Dämpfe des Camphers sich in einem weiten Raume verdichten lässt, nach Art der Schwefelblumen. (Amer. Journ. Pharm. [4] **2**. 112.)

E. Heintz, Ueber *Opiumextract und Opiumuntersuchung*. Vf. fand in verschiedenen Sorten Opium mit Ausnahme einer einzigen von England bezogenen, welche 13 p. c. Wasser enthielt, nie unter 15 p. c., zuweilen über 16 p. c., in einem einzelnen Falle sogar 21 p. c. Wasser. Die Hager-Jacobsen'sche Methode (Pharm. Centralh. 1869. Nr. 31) lieferte in 10—12 Stunden vorzügliche Resultate. Die Opiumuntersuchung von Stein (C.-Bl. 1871. 789) ist allerdings viel einfacher, doch möchte Vf. einen Unterschied von 0,5 bis 1,0 p. c. nicht zu beurtheilen wagen. Um diese Untersuchung nutzbar zu machen, ist die Durchschnittsöffnung des Cylinders unddie Zeit, nach welcher man beobachtet, durchaus festzusetzen. Das Jodchloroform färbt sich nämlich, je länger es steht, um so dunkler, besonders aber die etwa oben hängen bleibenden Tropfen. Dies scheint der Zutritt der Luft zu veranlassen. Das Jodchloroform färbt Stärkekleister nicht, wird auch durch Ammoniak, Salzs. und Chlorwasser entfärbt. Das Jod wird also eine Verbindung mit Chloroform eingegangen sein. Vielleicht liesse sich hieraus eine massanalytische Bestimmung des Morphiums durch die Bestimmung des gewonnenen Jods machen. (Arch. Pharm **200**. 36)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Friedel, Ueber den Isomorphismus der Krystalle von *salpeters. Natrium und Kalkspath*, und salpeters. *Kalium und Arragonit*. (Ber. Chem. Ges. **5**. 483)

Friedel hat beobachtet, dass das *salpetersaure Natrium* sich auf prismatische Krystalle von Kalkspath ganz unregelmässig absetzt, dass die Krystalle keine Richtung annehmen, welche mit den Axen des Kalkspaths in irgend welchem Verhältnisse stehen (Ber. Chem. Ges. **5**. 483.)

Stan. Meunier schliesst aus Analysen von *Terpentin*, dass derselbe aus einem Gemenge von Magnesit, Pyroxen, Péridot und wasserhaltiger kiesels. Magnesia besteht. (Ber. Chem. Ges. **5**. 484.)

Aug. Frenzel, Mineralogische Mittheilungen. *Myelin*. Dieses Steinmark von Rochlitz in Sachsen wurde von Kersten als ein wasserfreies Thonerdesilicat erklärt von der

Formel $3\,Al_2O_3.2SiO_3$, welche in $Al_2O_3.SiO_2$ umgeschrieben wurde. Breithaupt fand jedoch, dass das Mineral Wasser enthält, welches von Claus als hygroskopisches Wasser erkannt wurde. Vf. hat das Mineral abermals analysirt und gefunden im Mittel: 43,56 Kieselsäure, 39,49 Thonerde, 0,45 Kalk und 16,84 Wasser. Letzteres wurde durch starkes Glühen ausgetrieben, zuvor jedoch das Mineralpulver bei 100° getrocknet, bei welcher Temperatur im Mittel 2,43 p. c. hygroskopisches Wasser entweichen. Nach Abzug des letzteren und des Kalkes besteht das Mineral im Mittel aus 45,36 Kiesels., 40,64 Thonerde, und 14,41 Wasser. Es hat demnach mit Nakrit, Kaolin, Carnat und dem Steinmark vom Schneckenstein bei Auerbach, von Cainsdorf bei Zwickau und einigen anderen Fundorten gleiche chemische Zusammensetzung. Diese Mineralien von der Formel $Al_2O_3.2SiO_2 + 2H_2O$. verhalten sich hinsichtlich ihres Wassergehaltes alle gleich, insofern, als sie bei 100° etwas hygroskopisches Wasser abgeben, dann aber bis zu einer dem Siedepunkte des Quecksilbers nahen Temperatur keinen weiteren Gewichtsverlust erleiden. Der Myelin erscheint unter dem Mikroskope homogen und polarisirt das Licht nicht, verhält sich also genau wie Carnat. Andererseits krystallisirt der Nakrit in hexagonalen Täfelchen, und auch der Kaolin, sowie das Steinmark von den erwähnten Fundorten sind krystallinisch. Es liegt also von der Substanz $Al_2O_3.2SiO_2 + 2H_2O$ mindestens eine Dimorphie vor. Wegen ungenügender Kenntniss der Krystallisationsverhältnisse lässt sich bis jetzt noch nicht sagen, ob Nakrit, Kaolin und das krystallinische Steinmark auf ein Mineral zurückzuführen sind. Kenngott schlug vor, den Nakrit mit dem Kaolin zu vereinigen; das krystallinische Steinmark wird als ein erhärteter Kaolin betrachtet. Dagegen sind die amorphen Steinmark-Varietäten Myelin und Carnat identisch, und es dürfte am zweckmässigsten sein, den Namen Carnat in Wegfall zu bringen. — *Heterogenit.* Dieses Mineral ist amorph, erscheint derb, in traubigen und nierenförmigen Gestalten von dichtem Bruche; wenig glänzend; Farbe schwarz, schwärzlichbraun bis röthlichbraun; das geglühte Mineralpulver sieht kohlschwarz aus; Strich dunkelbraun und fettartig glänzend; Kalkspathhärte; spec. Gew. 3,44. Die chemische Zusammensetzung ist zu Folge zweier Analysen, wenn man die unwesentlichen Bestandtheile abzieht, 14,32 Kobaltoxydul, 67,25 Kobaltoxyd und 18,54 Wasser und 16,24 Kobaltoxydul, 58,13 Kobaltoxyd und 24,13 Wasser, für welche Zusammensetzung die Formel $CoO.2Co_2O_3 + 6H_2O$ einen annähernd richtigen Ausdruck giebt. Der Hetrogenit ist nicht absolut manganfrei, sondern lässt auf Platinblech, mit Soda und Salpeter geschmolzen, die Manganreaction deutlich erkennen; quantitativ konnte jedoch der Manganoxydgehalt nicht ermittelt werden. **Winkler** fand in einer Probe ein Verhältniss von Kobaltoxydul zu Nickeloxydul, wie 20,5 : 1. Der Heterogenit ist ein Zersetzungsproduct des Speiskobaltes; während nun diese Kiese gewöhnlich einen namhaften Nickelgehalt führen, ist es auffallend, dass die Zersetzungsproducte des Speiskobaltes: Asbolan, Kakochlor, Heterogenit und Kobaltblüthe fast oder gänzlich nickelfrei sind. Der Heterogenit ist insofern interessant, als zum ersten Male der Kobaltoxydgehalt eines Minerals wirklich nachgewiesen wird. Denn in den vorgenannten Producten Asbolan und Kakochlor, sowie im Lithiophorit wurde der überschüssige Sauerstoff dem Mangan zugeschrieben und das Kobalt als Oxydul betrachtet. Wahrscheinlich enthalten auch diese Mineralien das Kobalt zum Theil als Oxyd, was allerdings schon lange von Rammelsberg und A. vermuthet wurde; diese Vermuthung erhält durch den Heterogenit eine Unterstützung. Ein zweites Beispiel eines Minerals mit einem nachgewiesenen Kobaltoxydgehalt bildet der Breithaupt'sche Winklerit. Vor dem Löthrohre zeigt das Mineral folgendes Verhalten: Im Glaskölbchen giebt es Wasser aus; in der Pincette schmilzt es schwer an den Kanten und färbt die Flamme schwach grün; nach dem Glühen wird es schwach magnetisch; mit Glasflüssen erhält man die Kobaltreaction. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure löst das Mineral, unter Chlorentwickelung und mit Hinterlassung eines Rückstandes, leicht auf; die erhaltene grüne Lösung wird bei der Verdünnung roth, Ammoniak schlägt daraus wenig Eisenoxyd nieder. Der Name des Minerals wurde von ἑτερογενής, d. i. von anderer Art abgeleitet, mit Bezug auf die grosse Aehnlichkeit, die es in seinem Aeusseren mit einigen Manganerzen, als Kupfermanganerz, Lithiophorit und Kakochlor — der Asobolan unterscheidet sich von diesen durch seine grosse Weichheit — zeigt. Der Heterogenit kommt auf den Kobalt- und Nickelgängen zu Schneeberg, Grube Wolfgang Meessen, vor, scheint aber ziemlich selten zu sein, indem nur wenig Exemplare zu erlangen waren; ein hübsches Stückchen besitzt die Freiberger Sammlung. Begleiter des Hetrogenits sind ein rothgefärbter Kalkspath und Pharmakolith. (J. prakt. Chem. [N. F.] **5**. 401.)

Carl Jehn, Ueber den *Euxenit von Hitteröe.* Die Zusammensetzung dieses Minerals, welches Vf. durch G. vom Rath erhalten hatte, ist folgende: 18,37 Nb_2O_5, 34,96 TiO_2, 5,41 Al_2O_3, 2,54 FeO, 1,63 CaO, 8,43 CeO, 13,20 YO, 7,75 UO, 3,92 MgO, 2,87 H_2O. Daraus berechnet sich die Formel:

$$2(RO,Al_2O_3) + 5(2RO,Nb_2O_5) + 15(RO,TiO_2),$$

worin $R = Fe, Ca, Ce, Y, U, Mg$ und H_2.

(Arch. Pharm. **200**. 1.)

Rammelsberg, Ueber die *Analyse des Amblygonits,* mit besonderer Bezugnahme auf die Fluorbestimmung. (Berl. Monatsber. 1872. 159.)

Rammelsberg, Ueber die chemische Natur des *Amblygonits.* (Berl. Monatsber. 1872. 153. C.-Bl. 1872. 266.)

J. Boussingault, Ueber den *Kohlenstoff im Meteoreisen.* Vf. hat 2 Meteoreisen: von Caille (Alpes-Maritimes) und von Lenarto (Ungarn) analysirt. Im ersteren fand er im Mittel 89,63 Eisen, 9,83 Nickel und 0.12 gebundenen Kohlenstoff (ausserdem in Säuren unlösliche und nicht näher bestimmte Substanzen); in letzteren: 91,50 Eisen, 8,58 Nickel, aber keinen Kohlenstoff. (C. r. **74.** 1287.)

Roth, Ueber die *geologische Beschaffenheit der Philippinen.* (Berl. Monatsbericht **1872. 144.**)

E. Pfeiffer, Ueber die *Verarbeitung der Rübenaschen in der Melassebrennerei.* Vf. war in den Jahren 1864 und 1865 in einer grossen Melassebrennerei Nordfrankreichs beschäftigt, die zugleich auch die Raffinerie der Rübenaschen, sowie die Fabrication von Conversionssalpeter aus Producten der Rübenaschen in sehr bedeutendem Maassstabe betrieb. Die Rübenaschen werden durch Verdampfen der, nach dem Abdestilliren des aus dem Zucker entstandenen Alkohols, resultirenden Flüssigkeiten und Calcination des Rückstandes gewonnen. Die Zusammensetzung dieser Rübenaschen variirt je nach dem Boden, zugleich aber noch mit den Jahren, indem dieselben bei beginnender Erschöpfung oder doch Ermattung eines Bodens für Rübencultur immer ärmer an Pottasche und reicher an Soda werden. Eine Verringerung der Ausbeute an Zucker geht mit dieser Veränderung Hand in Hand, wenn dem Boden nicht eben ein Ersatz für die ihm entzogenen Salze geboten wird. Endlich hängt die Zusammensetzung der Rübenaschen auch noch von der Verfahrungsweise und den Zuthaten ab, die eine solche Fabrik in Anwendung bringt. Im Mittel war dieselbe in jenen Jahren für die Rübenaschen Nordfrankreichs

Kohlens. Kali	30	p. c.
„ Natron	20	„
Chlorkalium	18	„
Schwefels. Kali	9	„
Unlösl. Bestandthl. und Feuchtigkeit	23	„

Durch ein erstes Eindampfen der Rohlaugen dieser Rübenaschen (salins) wurde die grösste Menge des schwefelsauren Kalis ausgeschieden, während beim darauffolgenden Erkalten ein grosser Theil des Chlorkaliums herauskrystallisirt. Durch weiteres Eindampfen scheidet sich nun die Soda mit 1 Aeq. Krystallwasser aus und beim Erkalten nochmals eine gewisse Menge Chlorkalium, so dass die Lauge, auf 50° Aräom. B. (1,525 sp. Gew.) angekommen, nur noch geringe Mengen beider Stoffe, hauptsächlich aber kohlens. Kali enthält. Durch Calcination werden diese Laugen auf weisse Raffinatpottasche verarbeitet. Von historischem Interesse für die Entwickelung der Kaliindustrie in Frankreich ist es zu erwähnen, dass vor Auffindung der Stassfurter Kalilager die Preisverhältnisse der Pottaschensalze ganz andere waren als heutzutage. Damals war das schwefels. Kali am geringsten geschätzt, während das Chlorkalium, als ausschliesslich verwendetes Material für die Fabrication von Conversionssalpeter, so hoch im Preise stand, dass noch im J. 1862 in jener Fabrik die obenerwähnten Pottaschenlaugen durch Zusatz von einer conc. Lösung von spanischem Steinsalz auf Chlorkalium verarbeitet wurden. Die entstandene Soda wurde während des Eindampfens herausgefischt und das Chlorkalium krystallisirte dann beim Erkalten der conc. Lauge. Als Vf. hinkam, wurde hingegen der Salpeter dort mittels des in den Rübenaschen natürlich enthaltenen Chlorkaliums gebildet. Dieses Product enthielt noch etwa 10—12 p. c. schwefels. Kali, sowie eine geringe Menge kohlens. Alkalien, die durch Zusatz von Chlorcalcium und Salzs. in entsprechendem Verhältnisse in Chlorüre übergeführt wurden, damit man nur Kochsalz als Nebenproduct erhielt. Zu gleicher Zeit wurden nun auch die Pottaschenlaugen von 50° Aräom. B. durch Eindampfen mit einem nahezu gleichen Volumen einer gesättigten Lösung von Chilisalpeter direct auf Kalisalpeter verarbeitet. Kohlens. Natron wurde während der Eindampfung gezogen und der Salpeter krystallisirte während des Erkaltens der abgeheberten Laugen. In den Mutterlaugen sammelte sich allmälig das Chlornatrium, sowie etwas schwefelsaures Kali, so dass während des späteren Eindampfens ein Gemisch von etwa 52—54 p. c. Chlornatrium, 30—32 p. c. Soda und 10 p. c. schwefels. Kali herausfiel, das unter dem Namen *Soude bas degré* in den Seifenfabriken eine Verwendung fand. Diese Mutterlaugen kamen endlich an eine Grenze, wo ihre weitere Eindampfung über freiem Feuer höchst gefährlich wurde, da durch die gleichzeitige Anwesenheit von salpeters. Salzen und Schwefelcyanverbindungen das geringste Anbrennen die augenblickliche Explosion der ganzen Masse zur Folge hatte. Das Schwefelcyankalium, das ja einen Bestandtheil verschiedener frischer Theile von Cruciferenpflanzen ausmacht, findet sich zum grossen Theil schon als solches in den rohen Rübenaschen. In jener Mutterlauge fand Vf. durch Bestimmung des Schwefels und des Kalis einen Gehalt von 33,34 p. c. Schwefelcyanalkalien. Daneben fanden sich noch salpeters. Salz, Chlorüre, ferner Jod- und Bromverbindungen und eine Quantität *Rubidium*, die einem Gehalte von 0,75 p. c. Chlorrubidium entsprach. (Arch. Pharm. **200.** 97.)

Jul. Persoz, Ueber das *Färben der Baumwollengewebe in Anilinschwarz.* Die

Folgerungen, welche die Vff. aus ihren Versuchen ziehen, sind nachstehende: Die Anwendung der neutralen Anilinsalze ist ganz zu verwerfen; die zweifachsauren Anilinsalze, besonders das zweifach-schwefelsaure, geben genügende Resultate; vom salzsauren Anilin giebt jedoch das dreifach saure Salz bessere Resultate als das zweifach-saure; die schwefels. Anilinsalze haben das Bestreben ein röthliches Schwarz zu geben, hingegen die salzs. und salpeters. ein Schwarz mit violettem oder blauem Reflex; ein Gemisch aus gleichen Raumtheilen von zweifach-schwefels. und zweifach-salzs Anilin, wobei diese zwei Bestrebungen sich das Gleichgewicht halten können, liefert vortreffliche Resultate; es ist nothwendig, das zweifach-chroms. Kali als ziemlich conc. Lösung anzuwenden; die von dem Vf. benutzte enthielt nicht weniger als 80 Grn. Salz per Litr. — Der Vf. hat versucht, das zweifach-chroms. Kali sowohl vor, als auch nach den Anilinsalzen anzuwenden, und auch gleichzeitig mit denselben, ohne einen auffallenden Unterschied in den Resultaten wahrzunehmen. Man kann also das Gewebe auf der Grundirmaschine mit der Lösung von zweifach-chromsaurem Kali vollkommen imprägniren und unmittelbar nachher die Anilinsalzlösung pulverisiren, oder die beiden Salzlösungen in umgekehrter Ordnung anwenden, indem die Pulverisirung ebenfalls zuletzt geschieht, ohne dass sich im Resultate merkliche Unterschiede zeigen, vorausgesetzt, dass die Flüssigkeiten recht gleichförmig aufgetragen werden und das Gewebe gleichmässig durchdringen. Um diese Bedingungen zu erfüllen, müsste man auf das gut gespannte Gewebe eine horizontale Bürste wirken lassen, welcher eine hin und hergehende Bewegung in verticalem Sinne ertheilt wird. (Polyt. Journal **204**. 491.)

A. Hirschberg, Gegen *Schimmelbildung auf Gummilösungen*. Das neulich von Romer zu diesem Zwecke empfohlene Chinin hat sich nicht bewährt. Dagegen empfiehlt Vf. das mit Alkohol befeuchtete Gummipulver in der entsprechenden Menge Wasser aufzulösen und die Lösung mit einigen Tropfen englischer Schwefels. zu versetzen. Nachdem der Gypsniederschlag sedimentirt, resultirt eine bei Anwendung auch von nicht ganz weissem Gummi fast ungefärbte Lösung; eine solche hatte, in einem Glase, welches nur lose mit einem durchbohrten Kork bedeckt war, in welchem ein Pinsel befestigt, nach achtzehnmonatlicher Aufbewahrung an einem jedem Temperaturwechsel ausgetzten Orte weder an Klebkraft verloren, noch zeigte sich die geringste Spur von Schimmel. Selbstverständlich wird eine solche Lösung nicht in allen Fällen, jedenfalls aber da anwendbar sein, wo die saure Reaction derselben nicht nachtheilig ist. — Zur Verhütung des *Schimmelns der Tinte* und um die *Säuerung des Stärkekleisters* auf lange Zeit hinzuhalten, bedarf es nur des Zusatzes von einigen Tropfen ätherischen Senföles. (Arch. Pharm. **200**. 44.)

Ueber das Verhalten des Jods zur Stärke bei Gegenwart von Dextrin und Nachweis der Stärke in Bierwürze und Bier,

von

Oscar Knab.

Vor beinahe vier Jahren machte der Vf. die Entdeckung, dass das Dextrin die blaue Jodstärke-Reaction vollständig aufhebt, und dass somit die bisherige Annahme, die Stärke sei vollständig in Zucker und Dextrin übergeführt, wenn auf Zusatz von Jodlösung keine Bläuung mehr eintritt, unrichtig ist. Eine verdünnte, filtrirte, wasserhelle, durch Zusatz von wenig nicht zu sehr conc. Jodlösung blau gefärbte Stärkelösung* wird nämlich durch Dextrinlösung, wie Bier oder Bierwürze, schnell entfärbt.

Dieser Gegenstand wurde vor einiger Zeit auch von V. Griessmayer bearbeitet (Pol. C.-Bl. 1871. S. 1103), und derselbe nimmt zwei Arten von Dextrin an, nämlich Dextrin I, welches durch Jod geröthet wird, und Dextrin II, welches mit Jod

---

*Dass die Stärke löslich ist, wird zwar von Manchen bestritten, kann aber Keinem entgangen sein, der viel mit Stärkelösungen gearbeitet hat. Eine durch genügendes Kochen aufgeschlossene Stärke bleibt in ihrer verdünnten filtrirten Lösung, mit Jod versetzt, viele Tage, ja Wochen lang schön blau und setzt nie ab, während nicht ganz aufgeschlossene und nicht genügend verdünnte Stärkeflüssigkeit nach 24 Std. die blaue Jodstärke als Niederschlag absetzt und die darüber stehende klare Flüssigkeit wasserhell erscheinen lässt.

farblos bleibt. Der Vf. kann sich aber, da mit einer und derselben Dextrinlösung, je nach der Beschaffenheit der verwendeten Stärkelösung, einmal die Färbung und Entfärbung der Jodstärke ohne irgend eine Nüance vor sich geht, das andere Mal mannigfache Nüancen auftreten, mit der Annahme eines Dextrins II nicht einigen, sondern nimmt an, dass die auftretenden Nüancen durch eine Modification der Stärke, welche in Verbindung mit Dextrin auf Jodzusatz roth, mit überschüssigem Jod braun reagirt und allerdings den Uebergang zur Dextrinbildung charakterisirt, bedingt werden. Er nennt diese Modification, da sie, wie weiterhin nachgewiesen wird, noch Stärke enthält, *Dextrinstärke.*

Behufs der Darstellung von reinem Dextrin wurde gewöhnliche Malzwürze im Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft, mit dem Zwölffachen ihres Volumens Weingeist gefällt und der Niederschlag nach Entfernung der weingeistigen Zuckerlösung mit kaltem Wasser wieder aufgelöst. Es löste sich fast Alles auf, und die etwas trübe Lösung wurde filtrirt.* Das Filtrat wurde noch öfters mit Weingeist gefällt, indem man den Niederschlag jedesmal in wenig Wasser auflöste, um das Eindampfen zu umgehen. Nach zehnmaliger Wiederholung dieser Operation erhielt der Vf. ein Dextrin, welches völlig frei von Stärke war und in welchem die Fehling'sche Kupferlösung nur noch Spuren von Zucker anzeigte. Das Filter mit dem geringen unlöslichen Antheile der ersten trüben Dextrinlösung war inzwischen durch Auswaschen mit kaltem Wasser von Dextrin völlig befreit worden und wurde nun mit Wasser ausgekocht und filtrirt. Das erkaltete, ziemlich klare Filtrat zeigte auf Zusatz von verdünnter Jodlösung die blaue Jodstärke-Reaction, und zwar wurde die Farbe auf weiteren Zusatz der Jodlösung intensiv dunkelblau. Somit war die verwendete Malzwürze, gewonnen von der Kühle, stärkehaltig.

Es drängten sich nun die Fragen auf:

1. Ist die Stärke noch nach der Gährung im Bier enthalten?
2. Ist die Stärke ein unvermeidlicher Bestandtheil des Bieres?
3. Hat die Stärke einen nachtheiligen Einfluss auf den Charakter des Bieres?

Vor der Beantwortung dieser Fragen studirte der Vf. zunächst die Einwirkung des Dextrins und des Weingeistes auf die Stärke.

Uebergiesst man käufliche Stärke mit ein wenig Wasser, bereitet daraus kalt einen homogenen Teig und bringt die Masse auf ein Filter, so zeigt das abtropfende conc. Waschwasser bei vorsichtigem Zusatze von verdünnter Jodlösung erst die violetrothe, auf weiteren Zusatz allmälig eine tiefer violette bis schön lasurblaue Reaction, welche bei überschüssigem Jod braunroth wird. Der Vf. bereitete nun vier Stärkelösungen in folgender Weise:

1. Es wurde Stärke in kaltem Wasser auf ein Filter gebracht, mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann sogleich in gelinder Wärme getrocknet. 1 Grm. dieser Stärke wurde drei Tage lang mit starkem Weingeiste übergossen stehen gelassen und nach Entfernung desselben in 100 C.-C. kaltes Wasser vertheilt, mit 400 C.-C. kochendem Wasser angebrüht, nochmals aufgekocht, auf 500 C.-C. ergänzt und nach dem Erkalten filtrirt. 2. Es wurde aus eben so gewaschener, jedoch nicht mit Weingeist behandelter Stärke eine gleiche Stärkelösung bereitet. 3. Es wurde eine gleiche Stärkelösung aus vorher nicht gewaschener, jedoch der Einwirkung von starkem Weingeiste drei Tage lang ausgesetzt gewesener Stärke bereitet. 4. Es wurde eine gleiche Lösung von dieser Stärke ohne jede vorherige Behandlung bereitet. Von jeder dieser vier Stärkelösungen wurde nun eine Probe unter fortgesetztem Verdünnen nach und nach mit Jodlösung (auf 1 Liter Wasser 5 Grm. Jod und vierfach verdünnt) gesättigt, d. h. so oft verdünnt, als durch neuen Jodzusatz die Farbe intensiver wurde und an Durchsichtigkeit verlor. Als bei allen vier Proben das Stadium erreicht war, wo die durch mässige Verdünnung gerade durchsichtig gewordene Lösung auf neuen Zusatz von verdünnter Jodlösung nicht mehr weiter gefärbt wurde, also mit Jod gesättigt war, ward mit dem weiteren Zusatze von Jodlösung aufgehört. Bis daher verhielten sich alle vier Proben gleich und waren intensiv dunkelblau. Sie wurden nun mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt und zeigten dann folgendes Verhalten:

Nr. 1 war trotz der grossen Verdünnung noch rein blau (hellblau). Nr. 2 und 3 zeigten einen Stich ins Violette, welches aber doch mehr dem Blau zuneigte. Nr. 4 zeigte einen stärkeren Uebergang zu Violet.

Es wurde nun je ein Theil der mit Jod gesättigten Proben nach und nach mit einem Ueberschusse von Jod versetzt. Nr. 1 ging dabei vom reinen Blau ins reine, brillante Saftgrün über. Nr. 2 und 3 verhielten sich auch hier gleich und gingen vom Blau ins Schwarze über, das erst bei grösserem Ueberschusse von Jod einen Stich ins Grüne annahm. Nr. 4 ging vom Blau ins Violetrothe und dann ins Schwarze über. Da die vom Vf. angenommene Dextrinstärke mit Jodüberschuss

---

* Da das gewöhnliche Filtrirpapier meist stärkehaltig ist, so musste schwedisches Filtrirpapier verwendet werden, welches sich bei der Untersuchung als frei von Stärke zeigte.

braun, die reine Stärke hingegen grün reagirt, Braun und Grün aber sich zu Schwarz ergänzen, so lag die Annahme nahe. dass die Nuancen bei Nr. 2, 3 u. 4 durch einen Gehalt von Dextrinstärke bedingt wurden. Der Vf. suchte sich durch weitere Versuche hiervon zu überzeugen. Behufs dessen brachte er in vier Proberöhrchen in jedes 3 C.-C. einer verdünnten Dextrinlösung (durch Kochen entgeistetes Bier, aufs Dreifache verdünnt) und setzte zu jedem 2 C.-C. von je einer der vier Stärkelösungen. Beim vorsichtigen Sättigen mit verdünnter Jodlösung wurde Nr. 1 schnell und intensiv blau; Nr. 2, 3 und 4 gingen in Rosa, dann von Blassviolet ins tiefe Violet über und wurden nur schwierig oder kaum blau, und es traten immer diese Nuancen dazwischen. Nach einigem Stehen beim Entfärben durch den Einfluss des zugesetzten Dextrins wurde Nr. 1 stahlblau, entfärbte sich langsamer als die übrigen und es war kaum eine Nuancirung zu bemerken. Nr. 2, 3 u. 4 zeigten auch hier die Nuancen Rosa und Violet, dann erst farblos. Die unterdessen stehen gebliebenen Stärkelösungen zeigten am achten Tage folgende Reactionen: Nr. 1 u. 2 verhielten sich gegen Jodzusatz noch, wie am ersten Tage; Nr. 3 u. 4 hingegen wurden kirschroth und bei überschüssigem Jod braun. Die Stärkelösung Nr. 2 ging erst nach Verlauf von 14 Tagen in das Stadium der violetten und dann kirschrothen Reaction über, während die Stärkelösung Nr. 1 drei Wochen lang ihre schöne blaue Reaction ohne irgend eine Nuance zeigte und am 22. Tage ganz plötzlich keine blaue, sondern nur violette Reaction gab. Schliesslich zeigte ein Zusatz von Jod keine Färbung.

Der Vf. schliesst aus diesen Versuchen, dass die Stärke unter dem Einfluss von Dextrin in solches übergeführt wird, und dass Weingeist conservirend auf Stärke, ja sogar reducirend auf Dextrin* wirkt.

Der Vf. giebt ferner noch den Nachweis, dass die Dextrinstärke, welche, mit Jodlösung versetzt, kirschroth, mit überschüssigem Jod braun wird, wirklich noch Stärke enthält. Er liess eine Mischung, bestehend aus 250 C.-C. der reinen Stärkelösung Nr. 1 und 250 C.-C. schwacher Dextrinlösung (10 C.-C. reiner Dextrinlösung von 1,0439 spec. Gew. und 240 C.-C. Wasser), stehen, bis die gewünschte Reaction eintrat. Die frische Mischung wurde auf Jodzusatz schön blau und zeigte erst nach einigen Stunden beim Entfärben die violette Nuance. Am zweiten Tage erzeugte Jodlösung die violette, dann die blaue und im Ueberschusse die schwarze Reaction. Am dritten Tage entstand durch Jodlösung nur Kirschroth und im Ueberschusse Braun. Es war also nach Verlauf von zwei Mal 24 Stunden das fragliche Stadium eingetreten, und ein dem Dextrin II und III von Mulder, sowie dem Dextrin II von Griessmayer analoges Präparat erlangt.

250 C.-C. der Mischung, in der nachstehend beim Biere angegebenen Weise der Untersuchung auf Stärke unterworfen, zeigten auf Jodzusatz die schönste blaue Jodstärke-Reaction, und es waren zur Sättigung des die Stärke schliesslich enthaltenden Filtrates bis zur Grünfärbung 2,2 C.-C. der zweifach verdünnten Jodlösung nöthig. Die andere Hälfte (250 C.-C.) der Mischung liess der Vf. noch stehen, bis gar keine Färbung mehr durch Jodlösung, ausser der der sehr verdünnten Jodlösung selbst eigenen Farbe Gelb, auftrat, was nach weiteren zweimal 24 Stunden erreicht war. Auch dieses Präparat führte bei der Untersuchung auf Stärke zur deutlichen Jodstärke-Reaction, und es waren zur Sättigung ebenfalls 2,2 C.-C. der verdünnten Jodlösung nöthig.

Hiermit glaubt der Vf. klar nachgewiesen zu haben, dass ein Dextrin nicht roth oder braun auf Zusatz von Jod reagirt, sondern dass diese Reaction nur von der Gegenwart der Stärke herrührt, und dass Mulder unter Dextrin I und II es lediglich mit stärkehaltigen Dextrinpräparaten zu thun hatte. Auch das Glycerin besitzt die Eigenschaft, die blaue Jodstärke zu entfärben und unter Umständen die rothe und violette Nuance hervorzurufen, jedoch in schwächerem Maasse, als das Dextrin.

Vor der Beantwortung der oben aufgestellten drei Fragen erörterte der Vf. endlich noch, ob man die Stärke nicht durch einen geringeren Weingeistzusatz, als zur vollständigen Ausscheidung des Dextrins erforderlich ist, ausscheiden könne. Er theilte zu diesem Zwecke seine Fällung in zwei Operationen:

1. 1 Liter Bier zur schwachen Syrupconsistenz (auf circa 400 C.-C.) eingedampft, vermischte er mit dem dreifachen Volumen (1200 C.-C.) Weingeist von 94 p. c. und liess die Mischung zum Absetzen über Nacht stehen. Nachdem die weingeistige Lösung abgegossen war, wurde die aus-

* Eine Dextrin-Ausscheidung, welche über ein Jahr lang mit dem Weingeiste stehen geblieben war, war vollständig in Stärke zurückgeführt worden und zeigte auch nicht einmal eine Spur der Nuancen auf Jodzusatz.

geschiedene Masse mit ca. 400 C.-C. kaltem Wasser aufgelöst und filtrirt. Das gut ausgewaschene Filter mit einem schmutziggelben Rückstande wurde mit je 50 C.-C. Wasser dreimal ausgekocht u. die hieraus erhaltenen Filtrate, nachdem das erste derselben, als das concentrirteste, auf Stärke durch Jodlösung geprüft war, vereinigt und bei eingetretener Jodstärke-Reaction bis zur anfangend grünen Färbung mit einfach verdünnter Jodlösung titrirt. 2. Die abgegossene und filtrirte weingeistige Lösung wurde nachträglich noch mit 2,5 Liter Weingeist vermischt, wodurch noch eine bedeutende Ausscheidung von Dextrin bewirkt wurde. Die Ausscheidung, wie die erste auf Stärke geprüft, zeigte keine Spur von Stärke mehr an. Demnach verfuhr Vf. bei der weiteren Untersuchung auf Stärke genau wie hier unter 1. und liess die zweite Operation weg. Um nun einen annähernden Vergleich des Stärkegehaltes verschiedener Biere und Würzen zu bekommen, titrirte Vf. mit der Normal-Jodlösung (5 Grm. im Liter Wasser) bis zur anfangenden Grünfärbung*. Die Resultate waren folgende:

		Bis zum Grüntitriren verbrauchte Jodlösung
I.	Sommerbierwürze von der Kühle	1,6 C.-C.
II.	Sommerbier beim Fassen aus dem Gährkeller	0,9 „
III.	Altes Sommerbier, vom Vorjahre	0,0 „
IV.	Schenkbier, 14 Tage nach dem Fassen	2,0 „
V.	Schenkbier, beim Fassen auf Späne gelegt, nach 14 Tagen	0,0 „
VI.	Märzenbierwürze von der Kühle	0,0 „
VII.	Märzenbier beim Fassen	0,0 „
VIII.	Märzenbier, 14 Tage nach dem Fassen	0,0 „
IX.	Märzenbier, 14 Tage nach dem Fassen	1,5 „
X.	Schenkbier, vom Spatenbräuhaus } in München	1,8 „
XI.	„ „ Pschorrbräuhaus } in München	2,2 „
XII.	„ „ Hofbräuhaus } in München	2,0 „

Zuerst drängte sich dem Vf. die Meinung auf, dass dieser Stärkegehalt durch das Dickmaischverfahren der Münchener Braumethode herbeigeführt werde, zudem das von Stärke fast freie Märzenbier nach einer anderen abgekürzten Braumethode erzeugt war. Allein ein nach derselben abgekürzten Braumethode erzeugtes Märzenbier zeigte einen ziemlich gleichen Stärkegehalt, wie die übrigen Biere. Dieses Märzenbier (IX) war aus bayerischer Gerste, wie die anderen vorliegenden Biere, erzeugt, während die von Stärke fast freien Märzenbiere aus ungarischer Gerste erzeugt waren. Zur Schüttung des unter II aufgeführten Sommerbieres war zur Hälfte Malz aus bayerischer und zur Hälfte Malz aus ungarischer Gerste verwendet worden.

Den Grund dieses verschiedenen Stärkegehaltes glaubt der Vf. nun darin zu finden, dass die auf gut gedüngtem Boden gewachsene Frucht, hier die bayerische Gerste, gegenüber der auf schwach oder gar nicht gedüngtem Boden gewachsenen, hier der ungarischen Gerste, einen grösseren Gehalt an Eiweisskörpern hat, und dass deshalb bei derselben der Gerbstoff des Hopfens gänzlich zur Fällung von Eiweisskörpern dient, während bei Verwendung einer an Eiweissstoffen ärmeren Gerste, wie der ungarischen, auch die gelöste Stärke mit ausgefällt wird. So zeigte auch das unter IV aufgeführte Schenkbier einen bedeutenden Stärkegehalt, während das nämliche Bier, auf Späne gefasst, nur ganz geringe Spuren von Stärke zeigte. Auch diese Erscheinung erklärt sich als Ausfällung der Stärke durch den Gerbstoffgehalt der verwendeten Haselnussspäne.

Was endlich den Einfluss des Stärkegehaltes auf den Charakter des Bieres be-

* Dies ist jedoch nur dann auszuführen, wenn die erste Probe (ca. 1 C.-C. im Probirröhrchen) schon mit einem oder zwei Tropfen der Jodlösung eine intensiv blaue Jodstärke-Reaction zeigt. Denn da, wo nur Spuren von Stärke vorhanden sind, erscheint erst nach Zusatz von mehreren Tropfen eine ganz leise Blaufärbung, und es ist dann zum Sättigen des ganzen Filtrates verhältnissmässig ein grösserer Jodzusatz nothwendig. Das Grüntitriren ist zugleich die Probe, ob alles Dextrin vom Filter ausgewaschen war, widrigenfalls man durch den Einfluss des Dextrins das Auftreten der Nüancen Violet bis Blau, dann Schwärzlich-Grün erhält. In diesem Falle ist der stärkehaltige Auszug durch Eindampfen zu concentriren, mit dem zehnfachen Volumen Weingeist zu fällen, der Niederschlag auszuwaschen und wie vorher auf Stärke zu untersuchen.

trifft, so konnte man wohl bei den beiden Märzenbieren beobachten, dass das aus ungarischer Gerste erzeugte, fast stärkefreie Märzenbier sich schneller klärte, als das aus bayerischer Gerste erzeugte mit dem Stärkegehalte. Im Uebrigen hatten alle Biere den schönsten Charakter, und es war nichts Abnormes an ihnen zu bemerken. Doch scheint hierdurch die Erfahrung, dass man aus ungarischen Gersten unter Umständen schönere und feinere Biere erzielt, als aus bayerischer Gerste, eine Bestätigung zu erhalten. (Der Bierbrauer, 1872. Nr. 4 und 5.)

Technische Notizen.

Borsäure als Conservirungsmittel für Milch und Bier, von A. Hirschberg. Im Jahre 1870 ward die Borsäure in Schweden unter dem Namen *Aseptin* in grossen Quantitäten als Conservirungsmittel für Milch mit Erfolg verwendet und hat man dieselbe dort mit gleichem Erfolge zur Conservirung von Fleisch und, um die das äussere Ansehen des Fleisches schädigende Einwirkung des Eichenholzes der Fässer zu neutralisiren, ein Gemisch von gleichen Theilen Borsäure und Alaun angewendet und dieses unter dem Namen *doppeltes Aseptin* in den Handel gebracht. Als Zusatz zur Milch wurde von dem Vf. dieses durch die Borsäure folgendes Resultat erlangt. In 2 Pfd. frisch gemolkene Milch wurde am 26. Juni 1871 1 Grm. gepulverter Borsäure aufgelöst und die Satte bei 10 °R. Tempratur der Ruhe überlassen, gleichzeitig auch die in derselben Milchstube aufgestellte nicht mit Borsäure versetzte Milch beobachtet. Nach den in dem Zeitraume von 6 zu 6 Stunden vorgenommenen Untersuchungen zeigte sich erst nach 96 Stunden eine sehr schwache Reaction auf Säure, nur erst ganz augenscheinlich nach 120 Stunden. Bei der nicht mit Borsäure versetzten Milch zeigte sich nach 36 Stunden die erste, nach 48 Stunden bereits starke Säurereaction. Die Rahmausscheidung ging bei letzterer viel rascher und vollständiger vor sich, als bei ersterer, und war mit 48 Stunden vollständig. Die mit Borsäure versetze Milch schied den Rahm mit äusserster Langsamkeit aus und bedeckte selbst nach Verlauf von 120 Stunden die Oberfläche von Milch nur eine dünne Schicht Rahm. Die Ausscheidung an Rahm war keine vollständige, doch wurde eine weitere Beobachtung aufgegeben, weil die Milch mit Rahmschicht einen sehr merklichen Geruch nach Zersetzung von sich gab, sich also der vollständigen Unbrauchbarkeit näherte. Hiernach dürfte die Borsäure als ein wirksames Conservirungsmittel für Milch anzusprechen, aber nicht geeignet sein, die Rahmabscheidung ohne Säuerung der Milch zu ermöglichen. Auf Grund dieses Experiments wurde ein gleicher Versuch mit *Bier* angestellt und zu dem Ende am 7. October 1871 in einer Weinflasche voll am 30. Aug. gebrauten, vollständig blanken Lagerbiers 1 Grm. gepulverter Borsäure, dieselbe Menge dieser Säure in einer gleich grossen Quantität einfachen (obergährigen) am 2. Oct. gebrauten gut ausgegohrenen ebenfalls vollständig blanken Bieres aufgelöst und beide lose verkorkte Flaschen bei + 10,5 °R. hingestellt. Beide Biere, von blonder Farbe, zeigten vor dem Zusatz der Borsäure eine schwache, meist von Kohlensäure herrührende, saure Reaction, welche nach diesem Zusatze dieselbe blieb und auch nach 7 Tagen nicht zugenommen hatte. Vom 14. Oct. bis zum 14. Nvbr. wurden beide Flaschen, unter öfterem Probeziehen, in einer zwischen + 14 und + 1 °R. schwankenden Temperatur aufbewahrt und waren beide Biere nach dieser Zeit opalescirend geworden; aber ungeachtet während dieser Zeit die Flaschen um ein Sechstheil ihres Inhaltes geleert worden und der lose Verschlus derselbe geblieben, hatte die Säurung der Biere nicht wesentlich zugenommen, der Geschmack beider Proben war nicht mehr frisch, aber ein sogenannter Stich nicht bemerkbar Am 14. Nvbr. wurden beide Flaschen in einen fast stetig 14 °R. warmen Raum übertragen, wo die Opalescenz des Inhaltes bald wieder verschwand und erst Ende des Monats waren beide Biere, und zwar das einfache Bier entschieden, in einen untrinkbaren Zustand übergegangen. Ob die Borsäure auch bei der Sommertemperatur, oder der Würze des einfachen Bieres zugesetzt, gleich erhaltend wirke, bleibt zu versuchen. (Arch. Pharm. **200.** 45.)

Salzen des Fleisches, von Nessler. Als bestes Verhältniss von Salz, Zucker und Salpeter hat sich zu dem genannten Zwecke eine Mischung erwiesen, die pro Ctr. Fleisch aus 6 Pfund Salz, 3 Loth Salpeter und 1 Pfd Zucker besteht. Soll mittels Lake gesalzen werden, so wird diese Mischung in 36 Pfd. oder 12 Maas Wasser aufgelöst. Für 1 Pfd. Salz rechnet man also 6 Pfd. oder 2 Maas Wasser. Das Einsalzen mit Lake hielt Vf. für vortheilhafter als das mit trocknem Salze. (Pol. Notizbl. **27.** 197.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. – Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No. 32. Chemisches Central-Blatt. 7. August 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

E. J. Houston, Ueber die *Auslöschung des elektrischen Lichtes* durch die Annäherung eines Magnetes. (Pol. Journ. **204.** 457.)

Ewald Hering, Zur *Lehre vom Lichtsinne.* Erste Mittheilung. Ueber successive Lichtinduction. (Wien. Anz. 1872. 103.)

Jeannél, *Thermostatischer Gasregulator.* Bei diesem wird die Temperatur durch eine Art Luftthermometer regulirt, welches sich innerhalb des zu heizenden Raumes befindet, während die damit verbundenen, den Gasstrom regulirenden Theile ausserhalb des Apparates angebracht sind. Diese Einrichtung gestattet, den Regulator ebenso für Temperaturen, die über dem Siedepunkte des Quecksilbers liegen, als auch für solche in der Nähe der Lufttemperatur anzuwenden. Die Einrichtung ist im Wesentlichen folgende. Innerhalb des zu heizenden Raumes befindet sich ein cylindrisches Blechgefäss, welches oben in eine aus dem Raume austretende und daselbst rechtwinkelig umgebogene Röhre endet. Letztere ist durch einen Kautschukmuff mit einem aufrecht gestellten zweischenkligen U-Rohre in Verbindung, das zur Hälfte seiner Höhe mit Glycerin gefüllt ist. Die erwärmte Luft drückt auf das Glycerin und bewirkt dadurch ein mehr oder weniger bedeutendes Aufsteigen in dem anderen Schenkel. Hier schwimmt im Glycerin ein Körper, der wie ein Aräometer gestaltet ist und an seinem oberen Ende eine aufrecht stehende Nadel trägt. Dieser zweite Schenkel des U-Rohres ist mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen, durch die eine Durchbohrung tritt das Gasleitungsrohr ein, die andere, in der Mitte des Korkes befindliche, enthält das Gasableitungsrohr, welches unten (innen im Schenkel des U-Rohres) in ein enges Kautschukrohr endet. In letzteres schiebt sich beim Heben des Aräometers die oben erwähnte Nadel mehr hinein und zieht sich beim Senken desselben mehr heraus, wodurch der Gasstrom regulirt wird. Um den Apparat einzustellen, hat diejenige Röhre, welche das hohle Blechgefäss mit dem U-Rohre verbindet, eine mit Hahn versehene seitliche Ableitung, auf welche ein Kautschukballon gesetzt ist. Hat die Temperatur des Raumes die gewünschte Grenze überschritten, so öffnet man den Hahn und drückt aus dem Kautschukballon eine entsprechende Menge Luft in den als Luftthermometer fungirenden Theil des Apparates; erreicht im Gegentheil die Temperatur den gewünschten Punkt nicht, so lässt man mehr Luft in den Kautschukballon einströmen. Im ersteren Falle wird das Aräometer gehoben, also der Gasstrom vermindert, im letzteren gesenkt, also der Gasstrom vermehrt. (Pol. Journ. **204.** 460.)

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, Ueber die *Bildungswärme der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes.* Vf. reproducirt die thermischen Untersuchungen über diesen Gegenstand von Favre aus dem J. 1853, die von Troost u. Hautefeuille aus dem J. 1871, sowie die neueren von Thomsen (C.-Bl. 1872. 257) und gesteht zu, dass zwischen diesen und seinen eigenen Untersuchungen

in der That ganz ausserordentliche Differenzen bestehen. Die Abweichungen erscheinen ihm zu gross, um durch eine Differenz der Untersuchungsmethoden oder der Instrumente erklärt werden zu können. Es kommt ihm wahrscheinlicher vor, dass gewisse von den genannten Autoren angenommene Gleichungen unrichtig sind; die physikalischen Eigenschaften der sog. salpetrigen Dämpfe oder der Untersalpetersäure sind nach dem Vf. nicht sehr geeignet, diesen Körper als eine vollkommen bestimmte chemische Verbindung zu charakterisiren; vielleicht trägt auch der langsame und allmälige Verlauf der Reactionen dazu bei, die Messungen ungenau zu machen etc. (C. r. **74.** 1045.)

A. Thenard, Ueber die *Dissociation der Kohlensäure* unter dem Einflusse elektrischer Entladungen. Wenn man durch eine Röhre einen Kohlensäurestrom leitet, so werden infolge der dunklen elektrischen Ladungen 4—8 p. c. des Gases zersetzt und man erhält nach Absorption der unzersetzten Kohlensäure eine Mischung von 1 Vol. Kohlenoxyd und ½ Vol. Sauerstoff. Im Verlaufe von 30 Stunden konnte Vf. 265 C.-C. dieses Gasgemenges darstellen. Der hierbei auftretende Sauerstoff ist schwach ozonisirt. Vf. beabsichtigt seine Untersuchungen auch auf andere Gase auszudehnen. (C. r. **74.** 1280.)

3. Anorganische Chemie.

R. Böttger, *Aufbewahrung und Haltbarkeit des Wasserstoffsuperoxydes.* Man nahm bisher an, dass das Wasserstoffsuperoxyd eine sehr leicht zersetzbare Verbindung des Wasserstoffes mit Sauerstoff sei, die sich, besonders im ungesäuerten Zustande, nicht aufbewahren lasse, ohne zu verderben. Der Vf. hat aber nachgewiesen, dass ein nach seiner Methode bereitetes, absolut säurefreies und für medicinische Zwecke dienendes Wasserstoffsuperoxyd selbst in mit gewöhnlichen Korkpfropfen verschlossenen Gläsern Wochen, ja Monate lang sich völlig unzersetzt aufbewahren lasse, ja dass man dasselbe anhaltend der Siedehitze aussetzen könne, ohne an Wirksamkeit mindestens zu verlieren; denn vermischte man ein so behandeltes Präparat im wieder erkalteten Zustande mit jodkaliumhaltiger Stärkelösung unter Hinzufügen eines kleinen Krystallfragmentes von Eisenvitriol, so sah man dasselbe augenblicklich, gerade so wie ein nicht zuvor erhitzt gewesenes Wasserstoffsuperoxyd, sich tief lasurblau färben, zum Beweis, dass es unzersetzt geblieben. Der Vf. erinnert daran, wie wünschenswerth es sei, dass dieses so ausserordentlich sauerstoffreiche, in völlig reinem Zustande dargestellte Agens in den Arzneischatz aufgenommen werde; er selbst sei gern bereit, den Herren Aerzten für anzustellende Versuche kleine Quantitäten davon unentgeltlich zukommen zu lassen. (Rep. Pharm. **21.** 239.)

F. Salomon, Ueber das *Kohlenoxysulphid.* Um die Richtigkeit der von Kolbe ausgesprochenen Ansicht von der Existenz zweier isomeren Kohlenoxysulphide (C.-Bl. 1871. 818) zu prüfen, hat Vf. alkoholisches Kali auf diese Verbindung einwirken lassen. Es müssten, wenn wirklich zwei isomere Körper existirten, wiederum zwei isomere Producte im Sinne folgender Gleichungen entstehen:

$$\mathrm{(CO)S + C_2H_5OK = (CO)^{OC_2H_5}_{SK}} \quad \text{oder} \quad \mathrm{(CO)^{SC_2H_5}_{OK}},\ \mathrm{(CS)O + C_2H_5OK = (CS)^{OC_2H_5}_{OK}}.$$

Dieser Voraussetzung gemäss hat Vf. zuerst das von Bender (C.-Bl. 1869. 212) durch Einleiten des aus Rhodankalium mit Schwefelsäure entstehenden Kohlenoxysulphides in weingeistiger Kalilösung erhaltene äthylmonosulphocarbonsaure Kali dargestellt und dieses mit der von Debus aus Xanthogensäureäther durch Zersetzung mit weingeistiger Kalilösung erhaltenen verglichen, welche letztere man wohl nach der Formel $\mathrm{CS}\begin{cases}\mathrm{OC_2H_5}\\ \mathrm{OK}\end{cases}$ zusammengesetzt betrachten darf; das Bender'sche Salz dagegen liesse sich durch die Formel $\mathrm{CO}\begin{cases}\mathrm{OC_2H_5}\\ \mathrm{SK}\end{cases}$ ausdrücken. Bender selbst hält beide Verbindungen für identisch, obgleich seine Beobachtungen über einige Reactionen der von ihm dargestellten Verbindung mit den von Debus gemachten Angaben über die aus Xanthogenäther gewonnene Substanz nicht ganz übereinstimmen. Vf. hat sich nun aber durch genau vergleichende Versuche überzeugt, dass beide Körper durchaus identisch sind und dass die Beobachtungen Bender's, soweit sie nicht mit denen von Debus zusammenfallen, richtig, letztere dagegen zu corrigiren sind. Beiden kommt die erste der obigen Formeln zu. Durch Zersetzung dieses Salzes mit Salzsäure entsteht reines Kohlenoxysulphid und es lässt sich daher aus Kohlenoxyd u. Schwefel indirect leicht reines Kohlenoxysulphid gewinnen dadurch, dass man das rohe, noch mit Kohlenoxyd gemischte Kohlenoxysulphid durch alkoholische Kalilauge absorbiren lässt u. die krystallisirte Verbindung mit Salzsäure behandelt. Der Annahme von der Existenz zweier isomeren Kohlensulphide sind die aufgestellten Versuche nicht günstig. Vf. setzt übrigens die dahin zielenden Versuche fort. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **5.** 476.)

Th. Schloesing, Versuche über die *Löslichkeit des kohlensauren Kalkes in kohlensaurem Wasser.* Die Resultate, zu denen diese Versuche geführt haben, spricht Vf. in folgenden Sätzen aus. Bei Gegenwart von überschüssigem kohlens. Kalk u. einer Atmosphäre,

welche eine constante Menge Kohlensäure enthält, löst das Wasser zugleich freie Kohlens., neutrales Carbonat und Dicarbonat. Die Auflösung der Kohlensäure erfolgt nach demselben Gesetze wie in reinem Wasser. Die Auflösung des neutralen Carbonates erfolgt ebenfalls wie in reinem Wasser bei Abwesenheit von Kohlensäure. Was das Dicarbonat betrifft, so hängt seine Menge, für eine gegebene Temperatur, von der Spannung der in der Atmosphäre enthaltenen gasförmigen Kohlensäure ab. (C. r. **74.** 1552.)

In einer neueren Mittheilung entwickelt Vf. die Relationen zwischen der Löslichkeit des kohlensauren Kalkes und der in der Atmosphäre enthaltenen Kohlensäure mathematisch. (C. r. **74.** 1552; **75.** 70.)

A. Jandous, *Entfernung des Eisens aus Zinkvitriol*, beziehungsweise allen anderen daraus dargestellten Präparaten. Man löst überschüssiges Zink in verdünnter Schwefels. auf und digerirt die Lösung mit dem überschüssigen Metalle im Sandbade. Den 20. Theil fällt man mit Natroncarbonat und wäscht den Niederschlag aus. Die übrige Lösung verdünnt man mit der zweifachen Menge Wasser und setzt Tanninlösung zu, deren Menge sich nach der des vorhandenen Eisens richtet und nicht bedeutend ist; sie wird portionsweise nebst dem frisch gefällten Zinkcarbonate der verdünnten Zinkvitriollösung zugegeben, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit keinen Stich ins Violette mehr zeigt, sondern rein weiss geworden ist; man lässt dabei die Flüssigkeit in einem weiten Gefässe (Porcellanschale) stehen und trachtet durch Schlagen dieselbe mit Luft in Berührung zu bringen. Ist das Eisen völlig entfernt, so filtrirt man, versetzt das Filtrat mit einer geringen Menge verdünnter Schwefelsäure und dampft zur Krystallisation ein. Die letzte Mutterlauge kann mit kohlensaurem Natron auf Zinkoxyd verarbeitet werden. Ein kleiner Ueberschuss von Tannin scheint unter Mitwirkung von Wärme bei diesem Processe zersetzt zu werden, denn Vf. erhielt in der von den ersten Krystallen abgegossenen Mutterlauge mit Eisenchlorid keine Färbung, und doch ist es wahrscheinlich, dass genau nur so viel Tannin zugesetzt wurde, als das Eisen zur Ausfällung gebraucht hat. Um aus einer Zinkvitriollauge von ca. 15 Unzen Zink das Eisen zu entfernen, reichten 2 Gran Tannin aus; in 48 Std. war der ursprünglich weisse Niederschlag blauschwarz, das darüber stehende Fluidum vollkommen wasserhell. (N. Jahrb. Pharm. **37.** 336.)

E. Fleischer, Ueber den *Wassergehalt des krystallisirten schwefelsauren Eisenoxydul-Ammons.* Nach H. Rheineck soll diesem Salze die Formel $NH_4FeS_2O_8 + 5HO$ zukommen (C.-Bl. 1871. 801). Vf. hat das Salz von Neuem analysirt, ist aber nicht im Stande, Rheineck's Angaben zu bestätigen, sondern kommt vielmehr zu Zahlen, welche der bisher angenommenen Formel $FeOSO_3NH_4OSO_3 + 6HO$ entsprechen. Ob das schwefels. Eisenoxydul-Kali, welchen Rh. ebenfalls 5 Aeq. Wasser (a. a. O.) giebt, nicht auch, wie Berzelius angiebt, 6 Aeq. HO enthalte, hat Vf. nicht untersucht, doch möchte er der letzteren Angabe um so eher vertrauen, als Rh. dieses Salz nur bei 110° trocknete. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **5.** 437.)

K. J. Bayer, Darstellung *reiner Manganpräparate.* Die rohen Manganlaugen werden zur Vertreibung des Chlors und der überschüssigen Salzsäure stark concentrirt, sodann stark verdünnt und durch fractionirte Fällung mit kohlens. Natronlösung das Fe_2O_3,Al_2O_3 etc. entfernt. Dabei ist zu beachten, dass auf diese Weise nicht alles Eisen heraus zu schaffen ist und dass ein nicht unbedeutender Theil davon, wie Vf. schon öfter bemerkte, trotz der Chlorentwickelung als Oxydul sich in der Lösung befindet. Um nun das Eisen, das Kobalt und Nickel aus der Lösung zu schaffen, braucht man nur die vom kohlens. Natronniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit so viel Schwefelammonium zu versetzen, bis ein Theil MnS mit herausfällt, und zu digeriren. Alles Fe, Co und Ni geht nun in den Niederschlag, indem derselbe mehr und mehr schwarz wird, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit erhält man nun durch weiteren Zusatz von Schwefelammonium reines fleischfarbenes MnS, das in irgend einer Säure gelöst, völlig reine Manganpräparate liefert. — Hierzu bemerkt

H. Kolbe: Ein völlig *eisenfreies Manganchlorür* gewinnt man bekanntlich leicht dadurch, dass man die durch Behandlung von Braunstein mit Salzs., also bei der Chlorbereitung erhaltene klar filtrirte Lösung zur Trockne eindampft und den Salzrückstand in einem hessischen Tiegel im Kohlenofen gelinde glüht. Die geglühte Masse, mit Wasser ausgelaugt, giebt eine von Eisen absolut freie Lösung reinen Manganchlorürs. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **5.** 443 u. 445.)

K. J. Bayer, *Angebliche Zersetzungserscheinungen des Manganchlorürs.* Vf. hat die von Krecke (C.-Bl. 1872. 289) beschriebenen Versuche wiederholt, konnte aber bei aller Vorsicht keine Farbenveränderungen wahrnehmen, selbst dann nicht, wenn er die im Wasserbade conc. Lösung zur Trockne brachte oder sie im Probirröhrchen so lange einkochte, bis sich festes Salz auszuscheiden begann; weder von einer gelben, noch rothen, noch grünen Farbe war etwas zu bemerken. Die von Krecke beobachteten Farbenveränderungen konnten aber leicht hervorgerufen werden, wenn man der Lösung des $MnCl_2$ etwas Fe_2Cl_6-Lösung (roth und gelb) oder etwas $CoCl_2$-Lösung (blau und grün) hinzufügte. Schon sehr kleine Mengen des $CoCl_2$ genügten, um die grüne Farbe hervorzurufen, die besonders dann sehr schön hervortrat, wenn gleichzeitig etwas Eisen vorhanden war. Diese Färbung

ist so charakteristisch, dass sie sehr gut zur Erkennung kleiner Mengen von Kobalt in conc. Manganchlorürlösungen dienen kann. Die Schlüsse, welche Krecke aus jenen Farbenveränderungen zieht, sind also sämmtlich unrichtig und deuten nichts weiter als Verunreinigungen des $MnCl_2$ durch $FeCl_6 + CoCl_2$ an. Das wasserfreie $MnCl_2$ ist nicht grün, sondern ein leicht schmelzbarer rother Körper, welcher beim Erkalten zu einer schön krystallinischen Masse mit ähnlichem Glanze wie das $MgCl_2$ erstarrt, und leicht durch blosses Erhitzen des krystallisirten wasserhaltigen Salzes erhalten werden kann, wenn man den Zutritt der Luft möglichst verhindert. — Vf. bemerkt hierbei, dass er aus einer Lösung des reinen $MnCl_2$ in Wasser durch allmäliges Verdunstenlassen bei gewöhnlicher Temperatur grosse monokline Krystalle von der Formel $MnCl_2 + 5aq$ erhielt, die nur in sehr feuchter Luft zerflossen. (J. prakt. Chem. [N. F.] 5. 443.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

E. Mulder, Ueber die Bereitung von *Acetylbromid*, *Bromacetylbromid*, *Bromacetylharnstoff* und *Hydantoin*. Zur Bereitung von Acetylbromid wurde die Methode von Gal (C.-Bl. 1863. 681) etwas modificirt. Der rothe Phosphor wurde nämlich in einer Retorte mit ein wenig Eisessig gemischt, und das Brom, aufgelöst in Eisessig, allmälig unter Abkühlung zugefügt. Das Gewichtsverhältniss war 33 Phosphor, 40 Eisessig und 240 Brom. Durch Destillation erhält man nahezu die theoretische Quantität Acetylbromid. — Die Methode von Gal (a. a. O.) zur Bereitung von *Bromacetylbromid* wurde so modificirt, dass 20 Gewichtsthle. Acetylbromid in einer Verbrennungsröhre mit 26,5 Gewichtsthln. Brom vermischt wurden, welche Röhre in eine weitere, etwas umgebogene Röhre reichte; die Röhren schlossen mit einem Korke nahezu ineinander. Die erste Röhre wird anfangs ungefähr $1/2$ Stunde auf 45—50° erhitzt, sodann eine kleine Stunde allmälig auf 50—60°, und nachher wird destillirt. Was nahe bei 150° übergeht, ist Bromacetylbromid. Die Ausbeute ist gross, und anfangs destillirt sehr wenig Brom über; Abkühlung ist überflüssig. Die Einwirkung geht sehr regelmässig von Statten. — Bromacetylharnstoff kann leicht rein erhalten werden nach der Methode von Baeyer (C.-Bl. 1864. 935) mit dem auf die so eben mitgetheilte Weise dargestellten Bromacetylbromid. Die Reinheit dieses Körpers wurde durch Analysen constatirt. — Bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bromacetylharnstoff entsteht nach Baeyer (a. a. O.) *Hydantoin*. Mit reinem Bromacetylharnstoff konnte man jedoch kein Hydantoin bekommen; Baeyer arbeitete gewiss unter anderen Umständen. Bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak bleibt ein in Alkohol unlöslicher Körper zurück (nach Baeyer wird alles aufgelöst), der ganz farblos ist und aus Wasser umkrystallisirt werden kann. Er reagirt neutral wie Hydantoin, weicht jedoch in vielen Eigenschaften sehr vom Hydantoin (zur Vergleichung dargestellt aus Allantoin und Alloxansäure) ab. Zunächst ist er weniger auflöslich in Wasser, krystallisirt anders u. bildet nach dem Trocknen ein sehr leichtes Pulver, nicht so verhält sich Hydantoin. Mit NO_3Ag bildet er einen in Nadeln krystallisirenden Körper, ist sehr auflöslich in verdünnter Salzsäure, mit $PtCl_4$ entsteht nach Hinzufügung von Alkohol allmälig ein gelber Niederschlag. Beim Kochen mit PbH_2O_2, Durchleiten von H_2S und Eindampfen krystallisirt ein Körper aus in Prismen mit saurer Reaction, der erhitzt bei 230° nicht schmilzt. (Baeyer reinigte sein gefärbtes Product durch Kochen mit PbH_2O_2, Verf's. rohes Product war farblos.) Bei Eindampfen der wässrigen Lösung mit etwas Salzsäure bleibt eine dicke Masse zurück. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur auflöslich in Barytwasser. Bei Erhitzen mit Barytwasser entsteht ein nicht hygroskopisches Bariumsalz. Dies sind Eigenschaften, welche Hydantoin nicht zu besitzen scheint. Von 2 Grm. Bromacetylharnstoff wurde ungefähr 0,5 Grm. rohes Product bekommen. In der zurückbleibenden Flüssigkeit war auch kein Hydantoin vorhanden. Der Theorie nach sollte als erste Reaction *Amidoacetylharnstoff* entstehen. Die meisten Zahlen stimmen jedoch bis jetzt nicht damit überein. Dies ist auch für Hydantoin nicht der Fall. Wohl kann der Kohlenstoff 35,9 p. c. als Maximum betragen, aber der Wasserstoff ist höher wie der des Hydantoins und betrug immer mehr wie 5 p. c., wohl als Maximum 5,5 p. c. (Hydantoin verlangt: Kohlenstoff 36, Stickstoff 28 und Wasserstoff 4 p. c.). Auch der Stickstoff stimmt nicht überein (es wurde gefunden 30,2 p. c. und mehr). Mit flüssigem Ammoniak gab Bromacetylharnstoff einen krystallisirten Körper mit saurer Reaction, welcher in seinen Eigenschaften nicht übereinkommt mit Hydantoinsäure (s. Baeyer a. a. O.); die Theorie verlangt, dass hier *Oxacetylharnstoff* entsteht.

Hydantoinsäure.	Oxacetylharnstoff.
CO—NH—CH_2	CO—NH—CO
| |	| |
NH_2 COHO	NH_2 CH_2.HO

Da ein näheres Studium dieser Reactionen viel Zeit in Anspruch nehmen wird, theilt Vf. diese Thatsachen vorläufig mit. (Ztschr. Chem. [N. F.] 7. 693.)

Aug. Freund, Darstellung von *Propionsäure aus Milchsäure.* Vf. hat Lautemann's Versuche bezüglich der Darstellung von Propionsäure aus Milchsäure mittels Jodwasserstoff wiederholt, um womöglich eine vortheilhafte Darstellungsweise der ersteren Säure darauf zu gründen. 60 Grm. Jod werden in 140 Grm. Wasser suspendirt und mittels Schwefelwasserstoffs in Jodwasserstoff umgewandelt. Die wässrige Säure wird hierauf vom ausgeschiedenen Schwefel abgegossen, mit 60 Grm. syrupdicker Milchsäure in eine Retorte gebracht und um etwa 100 Grm. Flüssigkeit abdestillirt. Der in der Retorte gebliebene Rückstand (eine gesättigte wässrige Lösung von Jodwasserstoff und Milchsäure) wird hierauf am Rückflusskühler etwa 4 Stunden lang über freiem Feuer zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit stellt der Retorteninhalt eine intensiv braun gefärbte Flüssigkeit vor und im Kühlrohre finden sich Krystalle von ausgeschiedenem Jod. Diese letzteren werden nun mit den oben erwähnten 100 Grm. Destillates in die Retorte gespült, hierauf das Ganze in eine Flasche gebracht und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das ausgeschiedene Jod wieder in Jodwasserstoff übergeführt. Dann lässt man durch Schütteln den ausgeschiedenen Schwefel zusammenballen, giesst die nun wieder farblos gewordene Flüssigkeit in die Retorte zurück und destillirt abermals 100 Grm. ab, worauf der Rückstand wie oben 4 Stunden lang erhitzt wird. Nachdem man so etwa 6—7 Mal dieselbe Operation wiederholt hat, ist die sämmtliche Milchsäure reducirt und die gebildete Propionsäure findet sich in den 100 Grm. Destillates neben etwas Jodwasserstoff vor. Wird nun dieses Destillat mit etwa 50 Grm. Wasser verdünnt und so lange destillirt, als noch das Ueberdestillirende in einer Lösung von propions. Blei keinen merklichen Niederschlag von Jodblei erzeugt, so erhält man eine fast reine Lösung von Propionsäure Diese wird nun mit kohlens. Natron neutralisirt, allenfalls die geringe Menge Jodnatriums, welche der Lösung beigemengt sein kann, mittels propionsauren Bleies in propions. Natron und sich ausscheidendes Jodblei umgewandelt u. nach dem Abfiltriren dieses letzteren zur Trockne gebracht. Das trockne propions. Natron braucht nur noch geschmolzen, und nachdem es wieder erstarrt ist, gepulvert und mittels trocknen Salzsäuregases, wie dies Linnemann angegeben hat, zerlegt zu werden, um daraus die Propionsäure zu erhalten. Sollte die rohe Propionsäure durch Jod gefärbt sein, so schüttelt man dieselbe mit etwas Quecksilber und unterwirft sie dann erst der fractionirten Destillation. Vf. erhielt so als Mittel mehrerer Versuche etwa 62 p. c. von der verwendeten Milchsäure an propions. Natron und aus diesem 61—62 p. c. reiner, constant bei 139° siedender Propionsäure nebst etwa 12 p. c. Vorlauf und einer geringen Menge bei der fractionirten Destillation der rohen Säure bleibenden Rückstandes. Der Theorie nach sollten bekanntlich 77 p. c. Säure aus dem propions. Natron gewonnen werden. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Milchsäure entstehen neben dem Hauptproducte (Propionsäure) noch geringe Mengen *Acetaldehyd*, ferner ein Gas und ein fester Körper, über welche Vf. durch Wiederholung seiner Versuche in grösserem Massstabe Aufschluss zu erhalten hofft. Da bei obiger Darstellung von Propionsäure nach beendeter Reduction der Milchsäure immer wieder fast sämmtliche Jodwasserstoffsäure in einer solchen Form zurückbleibt, dass sie sogleich zu neuer Reduction dienen kann, und, da ferner die zu verwendende Milchsäure durchaus nicht völlig rein zu sein braucht, so dürfte sich diese Methode recht gut für eine fabrikmässige Darstellung der Propionsäure eignen. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 5. 446.)

E. J. Maumené, *Zwei neue, durch Oxydation des Zuckers erhaltene Säuren.* Löst man 200 Grm. Candiszucker in 2 Liter Wasser und giesst unter lebhaftem Umrühren ein gleiches Gewicht übermangans. Kali, welches in 4 Liter Wasser gelöst ist, hinzu, so erhitzt sich das Gemenge in 15—20 Min. auf 45 bis 48°. Das entstehende Manganoxyd scheidet sich in Form eines Klumpens aus, von welchem sich eine farblose, vollkommen neutrale, nicht mehr süss schmeckende Flüssigkeit abscheidet, welche gleichwohl ein dem Zucker gleiches Drehungsvermögen besitzt. Mit neutralem essigs. Blei giebt dieselbe einen weissen krystallinischen Niederschlag, aus welchem, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, eine sehr starke Säure abgeschieden werden kann. Wendet man nach dem neutralen Bleisalze dreibasisch essigs. Blei an, so erhält man einen zweiten Niederschlag, aus dem sich eine zweite Säure ausscheiden lässt. Die neutrale Flüssigkeit, welche man durch Abfiltriren von dem Manganoxydklumpen gewonnen hat, enthält also die Kalisalze zweier Säuren und giebt folgende charakteristische Reactionen: Mit Chlorcalcium krystallinischer, wenig löslicher Niederschlag; mit salpeters. Silber weisser, im Lichte bald dunkelbraun werdender Niederschlag, der im trocknen Zustande bei gelinder Wärme wie oxals. Silber detonirt, aber dabei condensirbare Dämpfe entwickelt, deren Geruch an Aceton und an Caramel erinnert; Goldchlorid wird in der Kälte unmittelbar zersetzt und giebt einen blauschwarzen Niederschlag, welcher nach „des Vf's. Theorie" Au_2Cl_2O sein muss. Baryt-, Eisenoxyd-, Thonerde- und Chromoxydsalze geben keine Niederschlage; Eisenchlorid wird durch Kochen mit der genannten Flüssigkeit nicht reducirt. Im Lichte sind diese Resultate anders. Kupferoxydsalze, welche in der Kälte u. im zerstreuten Lichte keinen Niederschlag geben, erzeugen einen solchen im Sonnenlichte; die Lösung, mit etwas salpeters. Silber gemischt, giebt unter gleichen Umständen einen Silberspiegel und färbt sich braun. Diese Erscheinungen genügen dem Vf., um die Existenz zweier neuen Körper auszusprechen. Er will

sich so viel wie möglich beeilen, diese Säuren mit der grössten Sorgfalt zu studiren. Die eine Säure nennt er *Hexepinsäure (ac. hexepique)*, die andere *Trigensäure (ac. trigénique)**, und giebt jener die Formel $C_{12}H_{12}O_{16}$, dieser $C_6H_6O_{10}$. Uebrigens giebt er dieser Abhandlung, wie schon mehreren früheren, die Ueberschrift: „Allgemeine Theorie der chemischen Wirkungen“, und bezieht sich dabei auf Ansichten, die er zuerst im Jahre 1864 ausgesprochen hat (C.-Bl. 1865. 51.) Zwar ist er bis jetzt der alleinige Vertreter dieser Theorie, doch meint er, dass dieselbe nach 8 Jahren der Anstrengung die Aufmerksamkeit auf sich zu ziehen beginne. In der Arbeit finden sich keine Analysen, gleichwohl stellt Vf. auf Grund seiner Theorie Gleichungen für die Entstehung der beiden genannten Säuren auf. Hierauf ist zu verweisen. (C. r. **75**. 85.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

R. Böttger, Verhalten von *Kalihydrat zu Nitrobenzol*. Vf. benutzt das Verhalten der Aetzalkalien zu Nitrobenzol (Merz und Coray, C.-Bl. 1872. 114) zu einem *Vorlesungsversuche*. Beim Erhitzen nur weniger C.-C. Nitrobenzol mit fein gepulvertem Aetzkali entwickelt sich plötzlich eine solche Menge brennbarer Dämpfe, dass sich (bei Anstellung des Versuches in einem etwas langen Reagensglase) bei Annäherung einer brennenden Kerze eine 1—1½ Fuss hohe Flamme erzeugen lässt. (N. Rep. Pharm. **21**. 240.)

Peter Griess, Ueber *eine neue Reihe organischer Säuren*. Bei der Einwirkung von Cyangas auf eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure erhielt Vf. schon öfters eine *basische Verbindung* von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}N_2O_3$. Ein Körper von gleicher Zusammensetzung, der sich aber als Uramidobenzoësäure-Aethyläther erwies, entsteht durch Einwirkung von cyansaurem Kali auf salzsauren Amidobenzoësäure-Aethyläther. Endlich wird noch eine dritte Verbindung von derselben Zusammensetzung, aber von saurer Natur erhalten, wenn man cyansaures Aethyl auf Amidobenzoësäure einwirken lässt, welche beide Körper sich mit Leichtigkeit zu einander addiren: $C_7H_7NO_2 + C_3H_5NO = C_{10}H_{12}N_2O_3$. Diese neue Säure ist selbst in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich und krystallisirt daraus, sowie aus kochendem verdünnten Weingeiste in feinen weissen glänzenden Nadeln. Von heissem Alkohol wird sie sehr leicht aufgenommen, von kaltem aber und Aether ziemlich schwierig. Lässt man ihre kalte alkoholische Lösung freiwillig an der Luft eindampfen, so erhält man die Säure in sechsseitigen Täfelchen oder kleinen Prismen krystallisirt. Sie zeigt eine stark saure Reaction auf Pflanzenfarben und neutralisirt selbst die stärksten Basen vollständig. In höherer Temperatur schmilzt sie zu einem gelblichen Oele, welches sich bei längerem Erhitzen unter Aufschäumen und Entwicklung eines stechenden Geruches in eine neutrale, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Substanz verwandelt. Ausser dass sie davon gelöst wird, bewirkt selbst kochende conc. Salzsäure keine Veränderung dieser neuen Säure; sehr conc. Kalilauge dagegen zersetzt sie bei längerem Erhitzen unter Bildung ammoniakalisch riechender Dämpfe. Durch sehr starke Salpetersäure wird sie in eine in gelben Nadeln krystallisirende Nitroverbindung übergeführt. Dargestellt wurden das *Bariumsalz*, $(C_{10}H_{11}N_2O_3)_2Ba$, mikroskopische Nädelchen, selbst in kaltem Wasser leicht löslich; enthält im lufttrocknen Zustande $3 H_2O$. Das *Silbersalz*, $(C_{10}H_{11}N_2O_3)_2Ag$, weisse schmale Blättchen. Bezüglich der Constitution dieser Säure bemerkt Vf., dass er geneigt ist, sie als *Aethyluramidobenzoës.*, $C_6H_4(CO.C_2H_5.H_2\}N_2)'$, $(CO_2H)'$, aufzufassen, wogegen der ihr isomere *Aether der Uramidobenzoësäure* in folgender Weise constituirt sein würde: $C_6H_4(CO.H_3\}N_2)', (CO_2, C_2H_5)'$. Was die rationelle Zusammensetzung der damit gleichfalls isomeren basischen Verbindung anlangt, so unterlässt Vf., vorläufig Vermuthungen darüber auszusprechen. Lässt man cyansaures Aethyl auf *Amidodracylsäure* und *Anthranilsäure* einwirken, so werden entsprechende Säuren erhalten.

In einer Nachschrift zu dieser Abhandlung bemerkt Vf., dass ihm die Resultate der Untersuchungen von Cahours und Gal: „Ueber neue Verbindungen der Cyansäure u. verschiedener Cyansäureäther mit den Aethern aromatischer Amidosäuren“ zwar auszugsweise durch Zeitschr. d. Chem. 7. 282 bekannt geworden wären, dass ihm aber erst „vor einigen Tagen“ die Originalabhandlung (C. r. **71**. 462) zu Gesicht gekommen sei. Erst hierdurch habe er erfahren, dass gen. Vff. auch die freien Amidosäuren auf cyansaures Aethyl zur

---

*Vf. verspricht, in einer nächsten Sitzung der Pariser Akademie ein vollständiges System der Nomenclatur der organischen Körper vorzulegen, nach welchem auch die beiden obigen Namen gebildet sind. Was die Benennungen der Säuren $C_m H_n O_p$ betrifft, so betrachtet er $C_m H_n$ als einen Kohlenwasserstoff, dessen Namen er nach einer der Akademie schon früher vorgelegten Regel bildet. Diesem Namen hängt er dann die Endung —ique an und schaltet einen Verbindungsconsonanten ein, welcher nach seiner Stellung im Alphabete die Zahl der in der Säure enthaltenen Sauerstoffäquivalente ausdrücken soll. Der Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{12}O_{16}$ heisst *hexène*. Nun sind 16 Aeq. Wasserstoff vorhanden; der 16. Buchstabe im Alphabet ist p, folglich wird mit Elision der Silbe ne daraus *hexépique*.

Wirkung gebracht und dadurch Körper erhalten haben, welche den aus den Amidosäureäthern entstehenden ganz ähnlich sind (C.-Bl. 1871. 215 o.) Trotzdem wollte er eine Veröffentlichung der vorliegenden Abhandlung nicht unterlassen, weil er die darin beschriebenen Versuche ausgeführt habe, ohne von diesen letzteren Angaben genannter Chemiker Kenntniss gehabt zu haben. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **5**. 453.)

Tilden, *Pikrinsäure als Oxydationsproduct des Nataloins.* Nach Flückiger sind unter den Oxydationsproducten des krystallinischen Bestandtheiles der Natal-Aloë (des sogen. Nataloins) weder Pikrinsäure noch Chrysaminsäure. Vf. dagegen giebt an, dass Pikrinsäure dabei jedenfalls gebildet wird. (Pharm. Journ. and Transact. [3] **2**. 441.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

C. Kraus hat auf Veranlassung von **A. Vogel** den *Stickstoffgehalt der schwarzen Theeblätter* bestimmt. Die Blätter wurden mit Wasser extrahirt und die wässrige Lösung zur Trockne verdampft, wodurch man einen Extractrückstand von 23,5 p. c. erhielt. In diesem getrockneten Extracte fanden sich 2,8 p. c. Stickstoff, während die ausgelaugten Blätter 3,58 p. c. Stickstoff enthielten. (N. Rep. Pharm. **21**. 327.)

Gottfr. Ruckert, Ueber das *Muscarin*, eine im Fliegenpilz enthaltene Pflanzenbase und deren physiologische Wirkungen: Intensität der Wirkung, Einfluss auf das lebende Herz, auf die thierische Wärme, auf die Speicheldrüsen, den Darm und die Iris; Muscarin ein Gegengift zu Atropin, und umgekehrt. (N. Rep. Pharm. **21**. 193. 297.)

Jul. Jobst, Ueber die neueste Importation *javanischer Chinarinden* im Jahre 1872: Cinchona Calisaya, Hasskarliana, officinalis, Pahudiana, succirubra. (N. Rep. Pharm. **21**. 321.)

Dan. Hanbury, Ueber die *Cardamomen von Madagascar oder Longouze.* (N. Rep. Pharm. **21**. 228.)

Merletta, Ueber *Tanacetsäure.* Vf. hat aus den blühenden Spitzen von Tanacetum vulgare eine als *Tanacets.* bezeichnete Substanz erhalten, welche in denselben Dosen wie Santonin wurmtreibend wirken soll. Die Spitzen des Rainfarns werden mit Wasser destillirt, der rückständige und filtrirte Auszug zur Honigconsistenz verdunstet, das Extract mit Kalk und Theerkohle vermischt, ausgetrocknet, die trockne Masse mit Wasser ausgezogen, das zuvor mit Salzsäure, dann mit Essigsäure angesäuert wurde, dann die filtrirte Flüssigkeit krystallisiren gelassen, wobei gelbe Krystalle resultiren, die mit Wasser gereinigt werden. Die Säure soll sich in Aether und Alkohol, aber nicht in Wasser lösen, scharf und bitter schmecken und krystallinische Salze bilden. Ob dieser Körper das Tanacetin von Le Roy oder die Tanacetsäure von Peschier ist, steht dahin. (N. Jahrb. Pharm. **37**. 342.)

Sistach, Ueber *Chininum tannicum.* Das gerbsaure Chinin verursacht weder Kopfschmerzen, noch Sopor, Ohrensausen, Schwerhörigkeit, welche Erscheinungen gewöhnlich im Gefolge der Anwendung des schwefelsauren Chinins auftreten. Es erzeugt nicht den bitteren Geschmack im Munde durch mehrere Stunden, der bei dem Sulphat das Resultat der Elimination des Salzes durch die Speicheldrüsen ist. Bei vielen Kranken, besonders Frauen, entsteht durch das schwefels. Chinin eine allgemeine Unruhe, eine nervöse Erregung, ein Zittern der oberen Extremitäten, welches eine Coordination der Bewegung nicht zulässt. Durch das tanninsaure Chinin entwickeln sich niemals diese Inconvenienzen. In gleichen Gaben hat das Tannat eine geringere Wirkung als das Sulphat, weshalb das erstere in grösseren Gaben verordnet werden muss. (N. Jahrb. Pharm. **37**. 347.)

Gladstone, Weitere Untersuchungen über *ätherische Oele.* (Journ. Chem. Soc. [2] **10**. 1.)

Bert, Untersuchungen über den Einfluss *des barometrischen Druckes auf die Lebenserscheinungen.* (Fortsetzung zu C.-Bl. 1872. 246.) Die Versuche des Vf. haben zur Erkenntniss der Ursachen geführt, weshalb Thiere oder Menschen sowohl unter sehr schwachem als auch unter sehr starkem Drucke erkranken, selbst wenn durch Erneuerung der Luft dafür gesorgt wird, dass dieselbe sich nicht in nachtheiliger Weise verändert. Bei schwachem Drucke liegt die Ursache einzig und allein darin, dass die Sauerstoffmenge für die normalen Functionen des Lebens nicht mehr ausreichend ist: das Thier stirbt durch wirkliche Asphyxie inmitten reiner Luft. Bei höherem Drucke erfolgen die Störungen der Lebensfunctionen resp. der Tod durch die giftigen Wirkungen des Sauerstoffes selbst. Beiden Wirkungen kann man begegnen, wenn man den Procentgehalt der Luft in der Weise ändert, dass weder zu wenig noch zu viel Sauerstoff eingeathmet wird. Die neueste Fortsetzung dieser Versuche hat folgende Resultate ergeben: 1. Wenn der Druck abnimmt, so nimmt die Menge der im Blute enthaltenen Gase ebenfalls ab. Ein Mensch also, welcher sich in einem Ballon erhebt oder einen Berg besteigt, behält immer weniger Sauerstoff zur Erhaltung seiner Körperkraft und Wärme zur Verfügung. Daraus erklärt es sich, weshalb man beim Besteigen von Bergen häufig anhalten muss und über eine gewisse Höhe, bei welcher die Asphyxie gefahrdrohend wird, nicht hinauskommen kann. Dieselbe Vermin-

derung tritt auch für die Kohlensäure ein, ohne dass man zur Zeit im Stande wäre, die Wirkungen hiervon anzugeben. 2. Die Verminderung des Sauerstoffgehaltes wird bei einer Abnahme des Druckes um 20 Ctmtr. wahrnehmbar d. h. unter Bedingungen, die denjenigen nahe kommen, unter welchen Millionen von Menschen besonders auf dem mexicanischen Plateau von Anahuac leben. Diese Menschen befinden sich also dauernd unter den Bedingungen einer ungenügenden Oxygenation, welcher Zustand, wenn andererseits die Zahl der Blutkügelchen bei ihnen nicht zunimmt, mit einem anämischen zu vergleichen ist. Sie sind, um einen Ausdruck von Jourdanet zu gebrauchen, *anoxyämisch*. 3. In den meisten Fällen vermindert sich der Sauerstoff im Blute rascher als die Kohlensäure. Allein bei verschiedenen Thieren zeigen sich hierin Abweichungen, was wahrscheinlich auch beim Menschen der Fall sein wird, und hieraus erklärt es sich, warum gewisse Menschen fast ohne Schaden Druckverminderungen ertragen können, unter welchen andere krank und zu jeder Arbeit unfähig werden. Nimmt man z. B. einen Druck von 36 Ctmtr. an, welcher, wie es scheint, die äusserste Grenze für Bergbesteiger (Boussingault) ist, so beträgt der Sauerstoffverlust, wie aus den Versuchen des Vf. hervorgeht, 36, 38, 42 bis 56 p. c. Die Kohlens. zeigt noch grössere Verschiedenheiten. (C. r. **75.** 29. 88.)

B. Strauss empfiehlt als *Aetzmittel* in geeigneten Fällen die combinirte Anwendung von *Antimon-Butter und Höllenstein.* Giesst man in ein kleines flaches Glasgefäss einige Tropfen Antimon-Butter und bringt ein Höllensteinstängelchen damit in Berührung, so tritt wenigstens anscheinend keine Veränderung ein. Werden aber nur 1 oder 2 Tropfen Wasser hinzugesetzt und mit dem Höllenstein einige kreisförmige Bewegungen gemacht, so bildet sich augenblicklich eine weisse Masse ähnlich wie aufgelöster Gyps. Je länger man diese Kreisbewegungen mit dem Höllensteine fortsetzt, desto dicker wird die Masse, die zuletzt einen blassgelben Ton und einen Geruch nach Königswasser annimmt und die Consistenz eines Mauermörtels erhält. Diese rasch zunehmende Verdickung ist von der grössten Bedeutung für die praktische Anwendung dieser Mittel und bildet zugleich mit einen der Hauptvorzüge dieses Verfahrens. **Liebig**, welchen Vf. um diesen Gegenstand befragte, hat sich folgendermassen darüber ausgesprochen: „Die officinelle Antimon-Butter ist nicht reines Antimonchlorür ($SbCl_3$), sondern eine Lösung des Antimonchlorürs in Chlorwasserstoffsäure; durch diese wird zunächst aus dem salpeters. Silberoxyd Chlorsilber und Salpeters. gebildet, welche, wenn noch freie Chlorwasserstoffs. vorhanden ist, damit ein sehr conc. Königswasser bildet. Bei mehr salpetersaurem Silberoxyd setzt sich dieses mit dem Antimonchlorür um in Chlorsilber und salpeters. Antimonoxyd, oder richtiger in Chlorsilber, basisch salpeters. Antimonoxyd, und in freie Salpeters. In beiden angenommenen Fällen beruht die verstärkte Wirkung in der breiartigen Masse offenbar in der freiwerdenden Salpetersäure, die sich mit der freien Salzsäure zu Chlor und Untersalpetersäure, den Bestandtheilen des Königswassers, umsetzt." Um das Mittel anzuwenden, wird zuerst die Antimonbutter aufgetragen und dann rasch der Höllenstein mit derselben durch kreisförmige Bewegungen in Berührung gebracht. Augenblicklich wird dem betreffenden Körpertheil Flüssigkeit entzogen, und in demselben Augenblicke bildet sich Chlorsilber, das sich Anfangs als weisse dünne breiartige Masse darstellt, aber durch fortgesetzte kreisförmige Bewegungen sehr rasch sich verdickt, etwas blassgelb sich färbt und die Gestalt eines Mauermörtels annimmt. Mit dieser Metamorphose ist der grosse Vortheil erreicht, dass die Antimonbutter nicht abfliesst und man das Aetzmittel ganz nach Bedürfniss auf einen grösseren oder kleineren Raum einwirken lassen kann. Dieses Verfahren ist fast ebenso bequem, als die Anwendung des Höllensteins allein, nur dass die Wirkung eine viel stärkere ist. (N. Rep. Pharm. **21.** 330.)

Georg Martius, *Vergiftung durch Argentine.* (N. Rep. Pharm. **21.** 335; C.-Bl. 1872. 377.)

A. V., Ueber *Chloralum als Medicament.* Da dieses Präparat auch als innerliches Medicament zur Behandlung offener Wunden empfohlen wird, so ist die Mittheilung von Interesse, dass ein solches Präparat sich bleihaltig erwiesen hat. (N. Rep. Pharm. **21.** 241.)

Oré bemerkt zu Liebreich's Versuchen über das *Strychnin als Gegengift des Chloralhydrates* (C.-Bl. 1870. 3), dass L. das Gewicht der Kaninchen, welche er zu seinen Versuchen benutzte, nicht gehörig berücksichtigt habe. Nach dem Vf. hängt nämlich die Menge Chloral oder Strychnin, welche den Tod herbeiführt, sehr von dem Gewichte der Thiere ab. Vf. gab einem Kaninchen von 1 Kilogrm. 2 Grm. Chloral subcutan. Das Thier starb nach etwa 6 Stunden; ein anderes Kaninchen von 1,35 Kilogrm. erhielt dieselbe Menge Chloral, worauf es einschlief aber wieder erwachte und bald völlig gesund wurde. Ein drittes Kaninchen von 1,95 Kilogrm. Gewicht blieb ebenfalls leben und ein viertes von 3,85 Kilogrm. vertrug nicht nur 2 Grm. Chloral, sondern noch eine zweite Injection von 1 Grm. 3 Stunden nach der ersten ohne daran zu sterben. Hieraus folgt, dass 2 Grm. Chloral für kleinere Kaninchen tödtlich sein können, für grössere dagegen keine Gefahr bringen. (Nach L. sind 2 Grm. Chloral für Kaninchen überhaupt tödtlich.) — Ferner wurden mit Strychnin folgende Versuche ausgeführt: Ein Kaninchen von 80 Grm. erhielt

$1\frac{1}{2}$ Mgrm. Strychnin subcutan und starb nach 12 Min., ein zweites von 1,350 Klgrm. starb ebenfalls durch $1\frac{1}{2}$ Mgrm., wenn auch erst nach längerer Zeit, ein drittes von 1,850 Kgrm., dasselbe, welches schon 3 Tage vorher zu den Chloralversuchen gedient hatte, erhielt ebenfalls $1\frac{1}{2}$ Mgrm. Strychnin, verfiel in Krämpfe, erholte sich aber von Neuem; erst durch 2 Mgrm. Strychnin konnte es gedödtet werden. Endlich wurden einem Kaninchen von 3 Kgrm. $1\frac{1}{2}$ Mgrm. Strychnin gegeben, welche ebenfalls keine tödtliche Wirkung übten. Einige Tage nacher erhielt das Thier 2 Mgrm. mit gleichem Erfolge und erst nach Injection von $2\frac{1}{2}$ Mgrm. starb es. (Nach L. ist die Injection von $1\frac{1}{2}$ Mgrm. Strychnin für Kaninchen tödtlich.) Da also das Körpergewicht des Thieres von entscheidendem Einflusse ist, so lässt sich aus Liebreich's Versuchen nicht mit Bestimmtheit schliessen, dass das Strychnin ein Gegengift des Chlorals ist. Neuere Versuche haben den Vf. zu folgenden Resultaten geführt: Kaninchen von ungefähr 2 Kgrm. Körpergewicht können noch 3 – 3,50 Grm. Chloral eingespritzt erhalten, ohne daran zu sterben. Dagegen wirken 4 Grm. Chloral unter allen Umständen tödtlich. Für Thiere von 1 Kilogrm. bringt eine Dosis von 2 Grm. die gleiche Wirkung hervor. Wenn man den durch eine solche Chloralinjection hervorgebrachten Wirkungen durch eine Gabe von $1\frac{1}{2}$ oder 2 Mgrm. Strychnin (die erstere für Kaninchen von 2 Kilogrm. nicht tödtlich, letztere tödtlich) begegnen will, so tritt in beiden Fällen der Tod ein. Endlich ist Vf. in einer dritten Versuchsreihe zu folgenden Resultaten gekommen: Wenn man Kaninchen von ungefähr 2 Kilogrm. Körpergewicht Strychnin in schwachen nicht giftigen Dosen ($1\frac{1}{2}$ Milligrm.) oder in höherer giftig wirkender Menge (2 Milligrm., $2\frac{1}{2}$, 3 Mgrm.), endlich in noch höherer Menge (4 oder 5 Mgrm.) giebt, nachdem dieselben zuvor eine subcutane Injection von 4 Grm. Chloral erhalten haben, so modificirt das Strychnin die Wirkungen der letzteren Substanz in keiner Weise, die Thiere sterben um so schneller, je mehr man ihnen Strychnin giebt. (C. r. **74.** 1493. 1579; **75.** 33.)

C. Binz, Beobachtete *Nachtheile grosser Gaben Chinin.* (N. Rep. Pharm. **21.** 341.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

V. Kobell, Ueber den *Bismuthit* von St. José in Brasilien. Durch Anwendung der von ihm beschriebenen Wismuthprobe (C.-Bl. 1872. 200) ist Vf. auf ein grünes Mineral aufmerksam geworden, welches mit dem Joseit zu St. Jaô (José) di Madureira bei Ant. Dias abaira in Brasilien vorkommt. Es findet sich in kleinen Stücken und scheinen manche pseudomorphe prismatische Krystalle zu sein. Unter der Loupe auf frischem Bruch haben sie das Aussehen von grünem Pyromorphit. Sie bestehen zum Theil aus übereinander gelagerten Schichten. Sehr weich, sp. Gew. 5,66. Das Pulver ist grasgrün und behält, mit Kalilauge gekocht, die Farbe, mit Schwefelammonium wird es sogleich schwarz. Vor dem Löthrohre im Kolben verknistert das Mineral und giebt viel Wasser, dabei färbt es sich bräunlich. Auf Kohle schmilzt es sehr leicht und reducirt sich mit Aufblähen. In Salpeters. ist es besonders beim Erwärmen unter Entwickelung von Kohlens. auflöslich. Auf Kohle mit Schwefel zusammengeschmolzen und dann mit Jodkalium giebt es einen gelblichen, nach aussen schön rothen Beschlag. Das Mineral ist Bismuthit, bisher zu St. José nicht beobachtet. Der erwähnte rothe Beschlag auf der Kohle ist eine der auffallendsten Reactionen, die bei Löthrohrproben vorkommen. (N. Rep. Pharm. **21.** 236.)

H. Laspeyres, Ueber die *chemische Zusammensetzung des Maxits.* Vf. erhielt von dem Oberingenieur der belgischen Bergwerksgesellschaft Vieille-Montagne, Max Braun, ein Bleierz von der Grube Mala-Culzetta, zwei Meilen östlich von der Stadt Iglesias auf Sardinien, welches man dort neben Bleivitriol und Weissbleierz in Bleiglanz höchst selten gefunden hatte und das man für ein Bleichlorid (Mendipit, $PbCl_2 + 2PbO$) halten zu müssen glaubte. Vf. fand indess, dass das Mineral ein neues *Hydrosulphocarbonat* von Blei ist, welches er Max Braun zu Ehren mit dem Namen *Maxit* bezeichnet. Die von **C. Eichhorn**, im Laboratorium des Vf's. zu Aachen ausgeführte Analyse führte zu der empirischen Formel $H_{10}Pb_{18}C_9S_5O_{56}$, welcher eine Säure, $H_{46}C_9S_5O_{56}$ entspricht. Dieses wäre eine Verbindung von 9 Mol. normaler Kohlens. $H_4CO_4 = H_{36}C_9O_{36}$ und 5 Mol. Schwefels. $H_2SO_4 = H_{10}S_5O_{20}$. In dem Mineral wären dann 36 Atom Wasserstoff durch 18 Blei substituirt etwa zu dem Bleisalze

$$\begin{array}{lll} 9\ \text{Mol.}\ {}^{13}/_{18}Pb_2\,{}^{5}/_{18}H_4CO_4\ \text{Bleihydrocarbonat} & = & Pb_{13}H_{10}C_9O_{36} \\ 5\ \text{,,}\quad PbSO_4\ \text{Bleisulphat} & = & Pb_5\,S_5\,O_{20} \\ \hline & & Pb_{18}H_{10}C_9S_5O_{56} \end{array}$$

Dem neuen Mineral nahe stehend in Bezug auf die Zusammensetzung sind das Leadhillit, das Lanarkit und das Caledonit. Das neue Mineral fand sich bisher noch nicht in ausgebildeten Krystallen, sondern nur als derbe, krystallinische, krummblätterige Aggregate mit einer ausgezeichneten Spaltungsrichtung, auf der die spitze Bisectrix senkrecht steht. Die Spaltbarkeit und das optische Verhalten verweisen das Mineral in das rhombische oder zweigliedrige Krystallsystem. Ausser dieser sehr vollkommenen Hauptspaltbarkeit mit diamantartigem Perlmutterglanz und Newton'schen Farbenringen auf den Spaltlamellen

scheinen noch versteckte Spaltbarkeiten vorhanden zu sein. Das Mineral ist negativ optisch zweiaxig mit sehr kleinem Axenwinkel und starkem Brechungsvermögen wie alle natürlichen Bleisalze. Dispersion $\varrho < v$: Bruch muschelig oder splitterig; Härte 2,5—3 d. h. zwischen Kaliglimmer und Kalkspath; wenig spröde; farblos; durchsichtig bis durchscheinend durch Sprünge; fettartiger Diamantglanz wie Weissbleierz auf der Bruchfläche. Die physikalischen Eigenschaften sind demnach dieselben wie die des Leadhillits und deshalb beide nur chemisch zu unterscheiden, besonders durch den Wassergehalt des Maxits, der den Untersuchenden einer quantitativen Analyse überhebt. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 5, 470.)

A. Vogel, Ueber den *Ammoniakgehalt des Schneewassers.* Nach dem Vf. wirken verschiedene Factoren auf den Ammoniakgehalt des Schnees ein. Zunächst ist es die Temperatur. In dem frisch gefallenen Schnee bei — 15°, 16°, 19°, im Nov. und Dec. vorigen Jahres konnte auch mit den empfindlichsten Reagentien nicht die mindeste Spur von Ammoniak gefunden werden. Vf. meint, dass, wenn in einem bei sehr niedriger Temperatur gefallenen Schnee mitunter Ammoniak aufgefunden worden ist, dies von der Art der Aufsammlung und des Schmelzenlassens herrühre. Lässt man z. B. den Schnee in offenen Porzellanschalen schmelzen und stehen, so sind 24 Stunden schon hinreichend, um in diesem Schneewasser Ammoniak nachzuweisen. In solchem Falle ist aber der Ammoniakgehalt kein ursprünglicher des Schnees, sondern durch die Atmosphäre zugeführt. Es scheint, dass der Ammoniakgehalt des Schneewassers überhaupt mit der Temperatur des Schneefalles im nahen Zusammenhange stehe. Vf. hat in einem bei — 3° gefallenen Schnee etwas weniger Ammoniak gefunden, als in einem bei 0° gefallenen. Endlich ist die Porosität des Schnees ein wesentlicher Factor für die Aufnahme des Ammoniaks aus der zufälligen Unterlage. In demselben Schnee, welcher im frisch gefallenen Zustande kaum Spuren von Ammoniak ergab, wurde, wenn er auf gedüngtem Boden, auf einer Wiese oder auf dem Zinkdache eines Hauses gelegen, der Ammoniakgehalt wesentlich verschieden gefunden. Die Differenz bewegt sich von 12 Centigrm. bis zu 4 Milligrm. Aus diesen Umständen erklären sich die grossen Abweichungen früherer Angaben über diesen Gegenstand. (N. Rep. Pharm. 21. 329.)

7. Analytische Chemie.

Schaedler, *Prüfung der Carbolsäure auf ihren Handelswerth.* Vf. fand die bis jetzt vorgeschlagenen Methoden zur Prüfung der Carbolsäure unzulänglich und gründet seine Methode einzig und allein auf das charakteristische Verhalten der Schwefels. zur Carbols. Beide vereinigen sich zu Carbolschwefels. unter Erwärmung, während die Theerproducte unter theilweiser Entwickelung von schwefliger Säure verkohlt werden. Behandelt man nun die verdünnte Lösung mit kohlens. Baryt (oder Bleiglätte), so bildet sich löslicher carbolschwefels. Baryt (resp. Blei), und schwefels. Baryt, von der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure herrührend, welcher letztere durch Flächenanziehung die verkohlten Partikelchen mit niederschlägt, oder aber es scheiden sich die nicht zersetzten Producte als fettartige Massen an den Gefässwandungen ab. Der lösliche carbolschwefels. Baryt wird durch verdünnte Schwefelsäure gefällt und aus dem gebildeten schwefels. Baryt die Carbolsäure berechnet. Die Operation wird in der Weise ausgeführt, dass ungefähr 2—3 Grm. der betreffenden Carbolsäure im Wasserbade erwärmt werden, um etwa vorhandenen Weingeist zu verflüchtigen, darauf vorsichtig ein gleiches Quantum conc. Schwefelsäure zugefügt und das Gemisch bei einer Temperatur von 50—60° C. stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird die verdünnte Flüssigkeit mit etwas überschüssigem kohlens. Baryt (oder Bleiglätte) behandelt und durch Decantation filtrirt. Das Filtrat, welches nur eine gelbliche Färbung besitzt, wird darauf mittels verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das Baryt- oder Bleisulphat gut ausgewaschen, getrocknet, nach dem Glühen gewogen und auf Carbols. berechnet. (Pharm. Centralh. 13. 225.)

Miller, Bestimmung des *Morphins im Opium.* (Pharm. Journ. and Transact. [3.] 2. 465.)

8. Technische Chemie.

Heeren, Ueber *Mushet's Specialstahl.* Dieser seiner Härte wegen in kurzer Zeit berühmt gewordene Stahl enthält einer Analyse zufolge 8,3 p. c. Wolfram und 1,73 p. c. Mangan, abgesehen von dem Kohlengehalte und etwaigen anderen in kleiner Menge vielleicht vorhandenen Nebenbestandtheilen. Der von Mushet seinem Stahle ertheilte geheimnissvolle Name soll wohl dem Zwecke dienen, etwas ganz Neues anzudeuten, und die schon etwas verbrauchte Bezeichnung *Wolframstahl* zu umgehen. Möglich auch, dass der nicht unbedeutende Mangangehalt als wesentlicher Theil eine Rolle spielt, wie man ja längst schon beim Stahlschmelzen einem Manganzusatze günstige Einwirkung auf die Qualität des Stahles beimisst. Die von Mushet gegründete Fabrik ist an den jetzigen Besitzer Samuel Osborne

übergegangen, dessen Clyde, Steel and Iron Works in Sheffield diesen Stahl in Menge liefern, aber schon für mehrere Jahre mit Aufträgen überhäuft sein sollen, so dass es schwer hält, sich selbigen zu verschaffen. Wolframstahl liefern auch andere Fabriken, so die von Rob. Oxland zu Gifford bei Plymouth; ferner Wund und Co. zu Buckau bei Magdeburg. Auch das Stahlwerk zu Uslar am Solling, welches sich schon früher vielfach mit Anfertigung von Wolframstahl beschäftigte, diese Fabrication aber später einstellte, hat doch dieselbe neuerdings wieder aufgenommen. — Die wesentlichste Eigenschaft des Specialstahles besteht darin, dass er im ungehärteten Zustande eine solche Härte besitzt, dass er selbst von einer guten englischen Feile nicht angegriffen wird, dass er aber, wenn man ihn auf gewöhnliche Art zu härten sucht, weit entfernt, an Härte zu gewinnen, weicher wird, so dass ihn nun die Feile ganz gut angreift. Darf er also schon aus diesem Grunde nicht gehärtet werden, so ist das Härten bei ihm noch um so weniger zulässig, als er dabei jederzeit vielfache Risse bekommt. Glühend lässt er sich vortrefflich schmieden, muss aber auch hierbei vollständig die bezweckte Form erhalten, weil nach dem Erkalten mit der Feile nichts mehr zu machen ist, höchstens noch durch Schleifen nachgeholfen werden kann. Werkzeuge von Specialstahl, namentlich zu Hobelmaschinen, Drehstähle und ähnliche auf Eisen, namentlich auf die harte Kruste gegossener Stücke angewandte Instrumente behalten in wunderbarer Weise ihre Schärfe. Als Beleg theilt Maschinenfabrikant Knövenagel dem Vf. mit, dass beim Hobeln einer Gussplatte, auf deren harter Oberfläche gewöhnlicher Stahl nach einmaligem Hingange vollständig stumpf geworden, der Specialstahl selbst nach vielen Touren kaum merklich an Schärfe verloren hatte. Der Specialstahl besitzt also (ungehärtet) völlig die Härte von glashartem guten Stahl, dabei aber eine solche Zähigkeit, dass er zu allen anderen Instrumenten Verwendung finden kann. — Als Hauptbezugsquelle des Wolframerzes in allen Sorten, theils roh, theils gepocht, geröstet, auch des metallischen Wolframs, empfiehlt Vf. Biermann in Hannover, Ferdinandstr. 30. (Mitthlg. des Gw.-Ver. zu Hannover, 1872. 92.)

Heeren, Zur *Galvanoplastik*. Die Anwendung von Graphit bei Gyps- u. Guttapercha-Formen verursacht viele Mühe und Zeitaufwand, weil das Einreiben des Graphits bis zum Metallglanz fortgesetzt werden muss, eine Bedingung, welche zwar bei ebenen glatten Flächen nur geringe, dagegen bei unebenen, mit vielen grösseren und kleineren Vertiefungen versehenen Flächen um so grössere Schwierigkeit verursacht. Vor mehreren Jahren veröffentlichte M. Heeren ein bequemeres Verfahren, welches darin besteht, die mit Wachs getränkte Gypsform mit einer Mischung von salpeters. Silberlösung und Alkohol ganz dünn zu bestreichen und sie dann der Einwirkung von Schwefelwasserstoff darzubieten, wodurch sich das Silbersalz in gut leitendes Schwefelsilber verwandelt. Vf. hat nun gefunden, dass dieses Verfahren noch besser und sicherer gelingt, wenn man die Silberlösung vor dem Zusatze des Alkohols mit Ammoniak übersättigt, weil die so zubereitete, freies Ammoniak enthaltende Flüssigkeit noch besser am Wachse adhärirt und selbst beim Trocknen einen gleichförmigen, nirgend unterbrochenen Ueberzug der Silberlösung zurücklässt. Man bestreicht mittels eines weichen Pinsels die Form mit dieser Lösung, jedoch nur schwach, um mit Vermeidung jedes Ueberflusses, der die zarteren Vertiefungen füllen könnte, die Oberfläche nur zu befeuchten. Nach Verlauf von einer oder ein paar Minuten, wenn der Anstrich fast, aber noch nicht ganz trocken ist, hält man das Stück über die Oeffnung eines Becherglases, in welchem sich aus Schwefeleisen und verd. Schwefels. Schwefelwasserstoff entwickelt, wodurch sogleich ein metallglänzender Ueberzug von Schwefelsilber hervorkommt. Nachdem man das Stück zum völligen Austrocknen kurze Zeit bei Seite gelegt hat, kann man es sofort dem galvanoplastischen Apparate übergeben. Zu grösserer Sicherheit kann man den Ueberzug in gleicher Weise noch einmal wiederholen. Bei Anwendung eines etwas kräftigen Stromes von etwa 4 oder 5 Daniell'schen Elementen verbreitet sich die Ablagerung des Kupfers schnell über die ganze Fläche, worauf man dann zu einem schwächeren Strome übergeht, um ein weicheres, weniger sprödes Kupfer zu erzielen. Zur Anfertigung der Lösung, die sich auch recht gut aufbewahren lässt, löst man 1. Grm. Höllenstein in 2 Grm. Wasser, fügt $2^1/_2$ Grm. Ammoniak von der gewöhnlichen, in den Apotheken gebräuchlichen Stärke (0,96 sp. Gew.), und dann 3 Grm. absoluten Alkohol hinzu. (Mitthlgn. des Gew.-Vereins zu Hannover 1872. 94.)

Ueber die Bestimmung des Extractgehaltes des Bieres und der Bierwürze,

von

Oscar Knab.

Die beiden zur Bestimmung des Extractgehaltes des Bieres und der Bierwürzen bisher angewendeten Methoden, nämlich 1. die indirecte Bestimmung, ausgeführt durch Erhebung des spec. Gew. und Aufsuchen des entsprechenden Procentgehaltes an Extract in der Balling'schen Saccharometertabelle oder durch Anwendung der Senkwage, bei welcher sich die beiden Operationen durch Einzeichnung der Balling'schen Sacharometerprocente statt der spec. Gew. vereinigen, und 2. die directe Bestimmung durch Eindampfen der Würze oder des Bieres und Austrocknen des Rückstandes bei höherer Temperatur im getrockneten Luftstrome, geben unter allen Umständen differirende Resultate, und es ist dies auch gar nicht anders zu erwarten.

Denn die zur Ausführung der indirecten Methode dienende Tabelle von Balling ist von diesem mit Hülfe von Zuckerlösungen entworfen worden und wurde von ihm deshalb auch Saccharometertabelle genannt. Balling verwendete hierzu weissen Candiszucker, den er gepulvert und zwischen 30 und 40° R. getrocknet hatte. Auf dieselbe Tabelle beziehen sich die Balling'schen Saccharometer (Senkwagen). Balling hat damit dem Praktiker ein Hülfsinstrument in die Hand gegeben, womit derselbe im Stande ist, seine Bierproduction zu regeln, die Attenuation zu verfolgen etc. Anders gestaltet sich aber die Sache bei Benutzung dieser Saccharometertabelle, um auf die sie Bestimmung des trocken gedachten Malzextractes zu begründen. Sie ist keine Extracttabelle, sondern eine Zuckertabelle; da aber Zucker kein Malzextract ist, und Malzextract ein ganz anderes Gewichtsverhältniss in seinen Lösungen hat, als Zucker, so sind die in dieser Richtung weiter geführten Arbeiten falsch. Der Fehler wird um so grösser, je mehr die resultirende Zahl sich der Zahl 100 nähert.

Die zweite, die directe Methode leidet in der bisher von den meisten Technikern befolgten Ausführung an Ungenauigkeit, indem sie eine zu geringe Extractausbeute giebt, wie kürzlich durch eine Arbeit von Griessmayer (S. 388) nachgewiesen ist. Griessmayer hat nämlich gezeigt, dass bei der bisher befolgten Methode der Austrocknung des Bierextractes ausser Wasser auch Glycerin und Bernsteinsäure, welche ebenfalls zum Bierextracte gehören, verflüchtigt werden. Diese Methode besteht darin, dass das Austrocknen im getrockneten Luftstrome bei 110° C. vorgenommen wird. Da aber der Traubenzucker bei 100° C. (nicht bei 140°, wie in Strecker's Lehrbuch angegeben ist), nachdem er kaum alles Wasser verloren hat, schon gebräunt wird und theilweise durch Zersetzung in Caramel übergeht, so hat der Vf. bei seinen Extractbestimmungen das Austrocknen des Malz- und Bierextractes schon seit Jahren bei 100° C. vorgenommen, und bei einer neuerdings angestellten Untersuchung hat er sich überzeugt, dass bei dieser Temperatur noch keine nachweisbare Verflüchtigung von Glycerin und Bernsteins. stattfindet. Es dürfte also die Ausführung der Trockenbestimmung bei 100° C. zu Resultaten führen, welche dem wahren Extractgehalte sehr nahe liegen, und uns damit eine Grundlage für die Genauigkeit der indirecten Bestimmungsmethode gegeben sein.

Um nun die Abweichungen der durch das Balling'sche Saccharometer oder durch dessen Saccharometertabelle erhobenen Resultate vom wahren Extractgehalte zu erforschen, führte der Vf. die Trockenbestimmung der Hauptbestandtheile des Malzextractes, nämlich des Zuckers, des Dextrins und des Malzextractes selbst, aus.

I. Zur Extractbestimmung nahm er Würze von der Kühle, welche das spec. Gew. 1,05562 zeigte. II. Zur Dextrinbestimmung diente eine Dextrinlösung*, welche auf nahezu dasselbe spec. Gewicht wie das der Würze gebracht worden war. Diese Dextrinlösung zeigte das spec. Gew. 1,05456. III. Zur Zuckerbestimmung bereitete der Vf. eine Lösung von Traubenzucker; sie hatte das spec. Gew. 1,05928.

Behufs der Trockenbestimmung gab der Vf. in drei tarirte Liebig'sche Trockenröhren je 10 C.-C. einer der drei Lösungen and erhob das Gew. derselben. Es betrug I. bei der Würze 10,4868 Grm., II. bei der Dextrinlösung 10,4600 Grm., III. bei der Zuckerlösung 10,5520 Grm.

Die mit den Lösungen beschickten Trockenröhren wurden nun so in ein auf 102° C. erbitztes Oelbad gesetzt, dass der Flüssigkeitsspiegel in den Trockenröhren noch über dem Niveau des Oelbades stand, damit eine allmälige Verdunstung des Wassers ohne Aufschäumen der Flüssigkeit stattfinde. Die Temperatur in den Röhren dürfte nahezu 100°, jedoch nie mehr betragen haben. Nach zwölfstündigem Erwärmen und durch zeitweiliges Durchsaugen von Luft waren die Lösungen eingetrocknet. Die Trockenröhren wurden nun tiefer in das Oelbad gesenkt, und das Austrocknen des Rückstandes unter fortgesetztem Durchleiten eines getrockneten Luftstromes so lange fortgesetzt, bis zwei auf einander folgende Wägungen keinen Gewichtsverlust mehr anzeigten.

Nach 72 Stunden war bei dem Extracte und dem Dextrin ein constantes Gewicht erreicht. Bei dem Zucker hingegen war selbst bei weiterem Austrocknen kein constantes Gewicht zu erzielen, und es zeigte sich bei demselben schon nach der vierten Wägung in den über dem Oelbade befindlichen Theilen der Trockenröhre ein leichter Beschlag von Kohlenstoff oder kohlenstoffreicher Substanz, der von der siebenten Wägung an zusehends sich verstärkte. Dies deutet auf eine Zersetzung des Traubenzuckers, wobei Wasserstoff und Sauerstoff in Form von Wasser entweichen. Der Vf. nahm daher beim Zucker das Resultat der siebenten Wägung als Constante an.

Der trockne Rückstand betrug nun I. beim Extract 1,3546 Grm., II. beim Dextrin 1,3314 Grm., III. beim Zucker 1,5238 Grm.

Es enthielt hiernach I. die Extractlösung 12,917 p. c. trockenes Extract, II. die Dextrinlösung 12,728 p. c. Dextrin, III. die Zuckerlösung 14,4409 p. c. Zucker.

Des Vergleiches wegen auf ein und dasselbe sp. Gew. der Lösungen von 1,05928 berechnet, erhält man hieraus

I. für Extractlösung $\frac{12,917 \cdot 1,05928}{1,05562} = 13,587$ p. c. Extract.

II. für Dextrinlösung $\frac{12,728 \cdot 1,05928}{1,05456} = 13,829$ p. c. Dextrin.

III. für Zuckerlösung 14,4409 p. c. Zucker.

IV. Balling's Tabelle zeigt für dieses sp. Gew. 14,496 p. c. Zucker an.

Wir sehen also, dass der Procentgehalt der Traubenzuckerlösung durch die Zuckertabelle von Balling ziemlich genau angegeben wird. Da aber eine Dextrinlösung von demselben sp. Gew. wie eine Zuckerlösung im Vergleich mit dieser weniger Trockensubstanz hinterlässt, so muss das Dextrin ein grösseres spec. Gew. haben, als der Zucker.

Noch weiter abweichend von dem aus der Balling'schen Tabelle erhobenen Procentgehalte ist der durch directes Trocknen erhaltene Procentgehalt des Würzextractes, so dass hier $\frac{13,587 \cdot 100}{14,496} = 93,52$ Theile Extract eine gleich schwere Lösung erzeugen, wie 100 Theile Zucker nach der Balling'schen Tabelle. Diese Abweichung ist zum grossen Theile dem Dextringehalte der Würze und anderentheils den darin enthaltenen Eiweisskörpern und den Salzen des verwendeten Wassers zuzuschreiben.

Der Vf. glaubt hiermit nachgewiesen zu haben, dass mit Zugrundelegung der Balling'schen Saccharometertabelle keine genaue Extractbestimmung ausgeführt werden kann, und dass das Saccharometer, sowie die Tabelle, als Hülfsmittel zur Regelung des praktischen Betriebes einen grösseren Werth hat, als zur Ausführung von wissenschaftlichen Arbeiten, was er noch durch einige früher von ihm gemachte Untersuchungen von Malz veranschaulicht.

---

* Das verwendete Dextrin war durch öfteres Fällen mit Weingeist aus Würze erhalten.

Die Malzwürzen ergaben:

Nach Balling's Tabelle.	Durch Trockenbestimmung bei 100° C.
1. Sorte 14,582 p. c. Extract,	13,8589 p. c. Extract,
2. „ 14,558 „ „	13,7900 „ „
3. „ 15,186 „ „	14,1756 „ „

Resultate der Extractbestimmungen, auf das getrocknete Malz bezogen:

Mit Hülfe der Balling'schen Tabelle.	Durch die directe Trockenbestimmung.
1. Sorte 71,3759 p. c. Extract,	68,0351 p. c. Extract,
2. „ 73,2268 „ „	69,2335 „ „
3. „ 73,6750 „ „	67,9342 „ „

Bei der dritten Malzsorte bewirkte die schwerere Würze eine noch grössere Differenz.

Durch diese Untersuchungen gewinnt aber andererseits die directe Extractbestimmung für wissenschaftliche Zwecke an ihrem Werthe, wenn sie nämlich bei 100° C. ausgeführt wird, und dies ist der einzige Weg, in Bezug auf Trockenextractgehalt genaue Resultate zu erlangen.

Eine Tabelle, auf Bier- oder Würzextract bezogen, lässt sich nicht aufstellen, da die Verhältnisse der Bestandtheile der Würze und des Bieres, als Zucker, Dextrin, Eiweisskörper und Salze, zu sehr dem Wechsel unterworfen sind, d. h. weil das Malzextract keine ungemengte Substanz, sondern eine Mischung dieser Körper in variablem Verhältnisse ist. (Der Bierbrauer, 1872. Nr. 6.)

Technische Notizen.

Ueber Dormoy's mechanisches Puddelverfahren, von Fr. A. Paget. Das hier zu beschreibende Verfahren ist bereits von 40 Puddelöfen in verschiedenen Theilen von Oesterreich u. Frankreich in Anwendung gebracht. Zu Riancourt (Departement der Ober-Marne) sind gegenwärtig drei Dormoy'sche Apparate im Betrieb und man beabsichtigt, dieses System dort auch bei allen übrigen Puddelöfen anzuwenden. Im Wesentlichen besteht das Verfahren darin, dass man eine Rührstange, welche durch Dampfkraft in rasche Umdrehung versetzt wird, in die Hände des Puddlers giebt. Der gewöhnliche Puddelofen bleibt unverändert, ausgenommen, dass die Seiten des Herdes unter einem Winkel gesetzt werden, anstatt senkrecht zu sein. Um das Verfahren bei einem vorhandenen gewöhnlichen Puddelofen einzuführen, ordnet man eine Welle, welche mit irgend einem Motor in Verbindung gebracht werden kann, beiläufig 6 Fuss über dem Ofen an. Ein Riemen überträgt von einer Rolle die Umdrehung dieser Welle auf eine unter ihr befindliche Rolle, welche auf dem Riemen in kurzer Entfernung von der Aussenseite der Ofenthür ruht. Ein Ende der Nabe dieser Rolle ist mit einem vom Puddler gehaltenen Griffe gelenkig so verbunden, dass die Rolle sich drehen kann, ohne den Griff herumzuführen; das andere Ende der Nabe umfasst das äussere Ende der Rührstange, an welchem es durch einen Querstift gehalten wird. Auf diese Weise kann durch den Riemen die Rührstange in jeder gewünschten Lage in Drehung versetzt werden. Die Anzahl der Umdrehungen, die man anwendet, beträgt 300—500 per Min. für weisses Roheisen und 800—1000 für graues Roheisen. Während der Riemen die Rührstange führt und dreht, gestattet er, die puddelnde Wirkung auf jeden Theil des geschmolzenen Metalles zu richten. Die Schnelligkeit, womit das Werkzeug umgedreht werden kann, giebt dem Metalle einen solchen Impuls, dass es sich horizontal auf dem Herde wendet und daher die mit der Luft in Berührung befindlichen Oberflächen sich beständig erneuern. Die Spitze des rotirenden Werkzeuges ist nicht zu einem Haken umgebogen, sondern mit einer Scheibe versehen. Wenn das Eisen in den sandartigen Zustand übergegangen ist, ersetzt man dieses Werkzeug durch eine Stange mit kurz gewundener Spitze. Die folgenden Ziffern geben das Betriebsresultat von einem dieser Oefen zu Riancourt während der ersten 2 Wochen des letzten Decembers:

Arbeitstage von 24 Stunden	1	2	3	4	5	6	7	
Anzahl der Chargen	23	23	23	24	24	24	25	
Arbeitstage von 24 Stunden	8	9	10	11	12	13	14	15
Anzahl der Chargen	28	26	25	26	26	25	24	23

Im Ganzen 369 Chargen, während welcher der Ofen nur 9 Mal gefüttert wurde, so dass durchschnittlich auf 40 Chargen eine Herstellung des Futters kommt. Die Chargen von Roheisen und Frischschlacke für den Ofenherd betrugen 97060 Kilogrm. Das erzeugte Stabeisen betrug 81921 Kilogrm.

bei einem Kohlenverbrauche von 45240 Kilogrm., was 1185 Kilogrm. Roheisen per 1000 Kilogrm. Stabeisen ergiebt, mit einem Aufwande von nur 552 Kilogrm. Kohle per metrische Tonne. Ueberhaupt zeigt das Resultat verschiedener Proben eine Zunahme von wenigstens 30 p. c. in der Ausbeute, mit einer verhältnissmässigen Verminderung im Brennstoffverbrauche. Trotz der grösseren Anzahl von Chargen wird der Puddler sehr wenig angestrengt. Wie man sowohl in Oesterreich als in Frankreich gefunden hat, werden durch dieses Verfahren Phosphor und Schwefel in solchem Grade ausgeschieden, dass ein Roheisen von geringer Qualität ein ausgezeichnetes Stabeisen liefert. (Mechanics' Magazine 1872. 285.)

Die Anwendung der Anilinfarben in Collodium gelöst, von Ferd. Springmühl. Das gefärbte Collodium wird auf folgende Weise dargestellt: Schiessbaumwolle, welche besonders zu diesem Zwecke bereitet ist und unter dem Namen Collodiumwolle im Handel vorkommt, wird in einer verkorkbaren Flasche mit einem Gemische von 2 Volumtheilen Aether und 1 Volumtheil Alkohol von 95 p. c. übergossen, so dass eine dickflüssige klare Masse entsteht. Zu dieser wird nun eine abgemessene Menge Aether gesetzt, bis man die gewünschte Verdünnung erhalten hat. Die Masse muss so flüssig sein, dass sie, auf eine Glasplatte gegossen, durch Bewegen derselben leicht vertheilt werden kann. Alsdann löst man den Anilinfarbstoff in reinem Alkohol, dessen Menge an Volumen halb so viel beträgt als die nachträglich zum Collodium gesetzte Menge Aether, und setzt diese Farbstofflösung der Auflösung der Schiessbaumwolle zu, schüttelt stark um und kann diese Collodiumlacke beliebig lange aufheben. Auf Glas gegossen, hinterlassen dieselben nach dem Trocknen, was in 1—2 Minuten geschehen ist, eine vollkommen durchsichtige Haut, welche den mit Anilinlack erzeugten Ueberzug an Glanz und Gleichmässigkeit bei weitem übertrifft. Das Collodiumhäutchen hat die Farbe des zugesetzten Farbstoffes und ist je nach der Menge desselben mehr oder minder durchsichtig. Hat das Collodium die richtige Concentration, so haftet das Häutchen selbst an ganz glatten Gegenständen ziemlich fest, besser natürlich auf mattem Glase u. Glimmer. Es lassen sich fast alle Anilinfarben, welche in Spiritus löslich sind, zu den beschriebenen Lacken verwenden, und durch Mischen derselben kann man auf Glas wie auf fast allen Gegenständen die mannigfaltigsten Nuancen erzeugen. Pikrinsäure ist nicht verwendbar und einige braune Aniline dürften ebenfalls keine guten Resultate geben. Jodviolet zeichnet sich neben Jodgrün, dem keine Pikrinsäure zugesetzt werden kann, besonders aus. Jodgrün muss durch Anilingelb, wenn dieses erforderlich ist, nuancirt werden. Alle zu dem genannten Zwecke geeigneten Anilinfarben aufzuzählen, wäre überflüssig, es sei nur erwähnt, dass unter den blauen Anilinfarben nicht die, welche auf der Faser die prächtigste Farbe hervorrufen, dieses auch beim Glasfärben thun. Die prachtvollen Farbüberzüge, welche das gefärbte Collodium erzeugt, lassen sich noch in vielen Fällen mit Erfolg anwenden. Papier lässt sich schöner damit färben als mit Anilinlacken, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Lösung möglichst dünnflüssig genommen wird. Um einen besonderen Glanz hervorzurufen, kann man nach dem Trocknen des auf diese Weise gefärbten Papieres dasselbe durch eine farblose Lösung der Schiessbaumwolle ziehen, welche etwas concentrirter als die gefärbte sein muss. Photographien, mit dem Collodiumlack überzogen, färben sich äusserst leicht und gewähren den Anblick, als ob man das Bild durch rothes Glas sähe, gedruckte Bilder können ebenso behandelt werden, und ganz helle Farben, z. B. Wasserblau, geben in der Regel gute Resultate. Leder zu Einbänden und dergl. wird durch Anilin-Harzlacke besser und gleichmässiger gefärbt, und ebenso sind bei hartem Leinen, Federn, künstlichen Blumen diese mehr zu empfehlen. Einen besonders schönen Effect erhält man durch Uebergiessen des gewalzten Zinnes (Staniols) mit dem Collodium. (Muster-Ztg. **21.** 157.)

Gasbrenner. Die Gasbrenner von Smith Brothers in Norwich, welche vor ein paar Jahren keine günstige Beurtheilung fanden, werden jetzt im Oberlausitzer Gewerbeblatte vom Fabrikdirector K. Morgenstern in Bernstadt trotz ihres hohen Preises von $^1/_3$ Thlr. pro Stück lebhaft empfohlen. Nach Morgenstern gewähren sie eine bedeutende Gasersparniss und liefern eine schön leuchtende weisse Flamme. Die Einrichtung dieser Brenner ist folgende: Auf einer Messinghülse, die mit dem üblichen Brennergewinde versehen ist, ist der Specksteintheil aufgesetzt, der nicht wie bei gewöhnlichen Brennern mit einem, sondern mit zwei parallelen Schnitten versehen ist, durch welche nach Oeffnung des Hahnes Gas ausströmt; es brennen sonach 2 Flammen, die sich aber in geringer Höhe über dem Brenner zu einer vereinigen. Von dem flammenfreien Theile zwischen beiden Schnitten wird nun beim Ausströmen des Gases Luft angesaugt und der Flamme mit grösster Geschwindigkeit zugeführt. Durch diese vierseitige Berührung der Flamme mit der Luft ist eine thunlichst vollständige Verbrennung und Ausnutzung des Gases ermöglicht. Eine andere Eigenthümlichkeit dieses Brenners, die aber dem Principe nach durchaus nicht neu ist, ist die theilweise Ausfüllung des Brenners mit kleinen Spiralfedern mit Messingdraht, welche die Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases vermindern sollen. (D. Ind.-Ztg. 1872. 158.)

Kieselguhr (Infusorienerde) geschlämmt und ungeschlämmt, zu Dynamit, Ultramarin Umhüllung von Eiskellern, Eisschränken. Geldschränken, Bedeckung von Dampfkesseln; Kitten etc. versenden Refardt u. Co. in Braunschweig von ihren Gruben, Eisenbahnstation Unterlüss, Lehrte-Harburger Eisenbahn. (Polyt. Notizbl. **27.** 208.)

Das Nicholson-Blau unterscheidet sich von allen anderen Anilinfarben dadurch, dass es nicht, wie Fuchsin, Anilinblau und Violet, das Salz einer an und für sich unlöslichen Basis ist, sondern dass gerade umgekehrt das Alkaliblau des Handels die in Wasser lösliche Basis darstellt, welche bei ihrer Vereinigung mit Säuren ein dunkel gefärbtes unlösliches Salz bildet. Diese Basis ist farblos oder nur schwach gefärbt. Man muss daher, um eine wirkliche Farbe zu erzielen, die schon auf der Faser fixirte Basis mit einer Säure verbinden, und dies geschieht, indem man die schon einmal gefärbte Wolle durch ein angesäuertes Bad nimmt. Zum Behuf des Färbens stellt man sich für 10 Pfd. Wolle durch Kochen des Farbstoffes in reinem Wasser eine möglichst verdünnte Auflösung (Verdünnung der Lösung trägt zur Klarheit der Farbe bei) von 2—3 Loth Alkaliblau dar. Man richtet sich ferner ein handwarmes Färbebad her, welchem man 3—4 Loth Borax zusetzt. Der Borax wird hier nur seiner basischen Eigenschaften wegen angewendet und kann durch Soda, Pottasche etc. ersetzt werden. Der Zusatz der alkalischen Substanz hat den Zweck, die etwa in dem Bade enthaltene Säure abzustumpfen, damit nicht schon im Färbebade die Umwandlung des basischen Alkaliblaues in ein unlösliches Salz vor sich geht. Man fügt nun die gut filtrirte Lösung des Nicholson-Blaues hinzu. Nachdem gut durchgerührt ist, geht man mit der vorher gut genetzten Waare ein, und hantirt dieselbe gleichmässig in dem Bade, während man dieses langsam bis fast zum Kochen erhitzt. In einer anderen Kufe oder in einem Kessel mache man sich ein handheisses Bad aus reinem Wasser, in welches man, nachdem das Verfahren beendet ist, die Wolle aus dem Kessel hineinbringt, darin spült und dann in ein frisches Bad geht, welches aus reinem, handheissen Wasser besteht, dem man auf 10 Pfd. Wolle etwa 20 Schwefels. zugesetzt hat. Man zieht die Wolle in diesem Bade einige Mal um; sie nimmt darin ein schönes, sattes Blau an. Ist dies geschehen, so nimmt man heraus, lässt verkühlen, spült und verfährt weiter wie gewöhnlich. In dem Schwefelsäurebade geht die auf der Faser fixirte Basis in das schwefelsaure Salz über, welches intensiv blau gefärbt, aber unlöslich in Wasser ist. Auf dieser Unlöslichkeit beruht zum Theil die Aechtheit des Alkaliblaues, welches weit beständiger ist, als alle bisher bekannten, aus Anilin hergestellten blauen Farben. (Reimann's Färberzeitung 1872. Nr. 11; Pol. J. **204**. 513.)

Entfernung von Tintenflecken aus farbigen Stoffen. Für Stoffe, die eine Anwendung von Säuren, wie Oxalsäure, Chlorkalk und dgl. nicht vertragen, eignet sich sehr gut eine conc. Lösung von pyrophosphors. Natron, womit man den Fleck anhaltend wäscht; er weicht zwar nicht leicht, man darf indess nicht gleich die Geduld verlieren; alte Flecke widerstehen lange, frischen Flecken lässt sich aber immer mit Erfolg beikommen. (Pol. Notzbl. **27**. 208.)

Blauviolettes Roggenbrod, von A. Hirschberg. Bereits seit dem 16. Jahrhundert ist es bekannt, dass das Roggenbrod, wenn der Roggen die Samen von gewissem Unkraute enthält, eine ungewöhnliche Färbung annimmt. Wird das von brandigem Getreide herstammende Mehl benutzt, so ist das Brod von schlechtem Geschmacke, zäher Beschaffenheit und von bläulicher Farbe. Mutterkornhaltiges Brod ist fleckig, violet gefärbt, schmeckt schlecht und riecht widerlich. Die Samen des Ackerklee's (*Trifolium arvense*) ertheilen dem Brode eine blutrothe Farbe, machen es aber in keiner Weise schädlich. Acker-Wachtelweizen (*Melampyrum arvense*) ertheilt dem Brode eine röthliche, bläuliche bis schwarze Farbe; solches Brod ist unschädlich. Die Roggentrespe, Zedel (*Bromus secalinus*), sonst unschädlich, soll das Brod schwarz färben und dasselbe unverdaulich machen. Der Samen des rauhen Hahnenkammes, Ackerklapperkraut, Glitscher (*Rhinanthus Alectorolophus*) machen das Brod feucht, klebrig, ertheilen demselben einen ekelhaft süsslichen Geschmack und eine schwarzblaue Farbe; solches Brod ist jedoch keineswegs schädlich, geschweige denn giftig. Anders verhält es sich mit der Kornrade (*Agrostemma Githago*); kommt diese im Brode vor, so wird das alte bläulich, hat einen scharfen bittern Geschmack und erlangt, wenn auch nicht geradezu giftige, so doch gesundheitsnachtheilige Eigenschaften. Ludwig in Jena, welchem mehrere Male blauviolettes Roggenbrod zur Untersuchung vorgelegen, hat den zu demselben verwandten Roggen auf seine Beimischungen untersucht und gefunden, dass diese Färbung schon durch eine verhältnissmässig geringe Beimischung des Samens der Klapperschote veranlasst werde, den Farbstoff derselben in weissen Krystallen isolirt und denselben Rhinantin genannt. Ein ähnlicher Farbstoff ist in den Samen des Wachtelweizens (C.-Bl. 1872. 117), sowie in den Afterpflanzen der natürlichen Familie der Melampyreen enthalten, weshalb dieselben auch beim Trocknen leicht eine dunkle Färbung annehmen. Der alkoholische Auszug von rhinantinhaltigem Mehle nimmt mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure erhitzt, eine grün- bis tiefblaue Färbung an und bleibt zu ermitteln, auf welche Weise diese Färbung durch den Backprocess entwickelt wird. (Pharm. Centralh. **13**. 222.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 33. **Chemisches Central-Blatt.** 14. August 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 1⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

G. Salet, Ueber das *primäre Spectrum des Jodes.* (C. r. **75.** 76.)

Tacchini, Ueber ein bemerkenswerthes Auftreten von *Magnesium in der Chromosphäre der Sonne.* (C. r. **75.** 23.)

Becquerel, Ueber den *Einfluss des Druckes auf die Erscheinungen der Endosmose u. der Exosmose.* (C. r. **75.** 50.)

J. Morin, Ein *neues galvanisches Element mit Kupfervitriol.* Dasselbe besteht aus einem Kupfercylinder und einem von diesem eingeschlossenen Zinkcylinder. Der Raum zwischen beiden ist durch einen Cylinder von Filtrirpapier in 2 Hälften getheilt. Zwischen letzteren und den Kupfercylinder füllt man Sand, zwischen denselben und den Zinkcylinder Schwefelblumen u. taucht das Ganze in eine Lösung von Kupfervitriol, welche durch kleine, in dem Kupfercylinder angebrachte Oeffnungen eindringt. Hunderte solcher Elemente sind bei lebhaftem Gebrauche vom Vf. 20 Monate lang im Betriebe und wie der Augenschein zeigt, erst zur Hälfte verbraucht. Sie sind während dieser Zeit vollständig verschlossen geblieben und haben keine Ueberwachung bedurft. (C. r. **74.** 1560.)

L. Cailletet, *Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten* unter hohem Drucke. Folgende Coëfficienten wurden bestimmt:

Name der Flüssigkeiten	Dichte	Temperatur	Zusammendrückbarkeit	Druck in Atmosphären
Destillirtes Wasser, luftfr.	1,000	+8	0,0000451	705
Schwefelkohlenstoff	—	+8	0,0000980	607
		+9	0,0000676	174
Alkohol	0,858	+9	0,0000701	305
		+11	0,0000727	680
Petroleum	0,865	+11	0,0000828	610
Petroleumäther	0,720	+10,5	0,0000981	630
Schwefeläther	—	+10	0,0001440	630
Schwefligäther	—	+14	0,0003014	606

(C. r. **75.** 77.)

J. Martenson, *Temperatur-Regulator für Gas- und Spiritusflammen.* In dem Luftbade befindet sich ein hohler dünnwandiger, mit Luft gefüllter Glascylinder, welcher nach aussen zu in eine Röhre verlängert ist. Diese steht mit dem einen Schenkel einer U-förmigen Röhre in Verbindung, dessen untere Biegung mit Quecksilber gefüllt ist. Der äussere Schenkel ist oben mit einem Korke verschlossen, durch welchen ein Gasableitungsrohr nach dem zum Heizen bestimmten Bunsen'schen Brenner führt. Dieses Gasableitungsrohr ist an

seinem unteren, in den U förmigen Schenkel hineingehenden Ende etwas zusammengezogen und unten glatt geschliffen; es kann durch den Kork so weit hineingeschoben werden, dass es in das Quecksilber taucht. Ausserdem mündet in den äusseren Schenkel des U-Rohres, oberhalb des Quecksilbers, ein zweites Glasrohr, welches das Gas zuführt, und von diesem Gaszuführungsrohre zweigt sich endlich noch ein Seitenrohr ab, welches durch den Kautschukschlauch mit einer feinen Gasausströmungsröhre verbunden ist. Letztere ist so aufgestellt, dass sich ihre Spitze etwa 2 Cmtr. entfernt von der Brenneröffnung der Bunsen'schen Lampe befindet. Oeffnet man den Gashahn, so strömt fortwährend Gas durch dieses enge Ausströmungsrohr und giebt, entzündet, eine kleine, neben der Bunsen'schen Lampe befindliche, fortwährend brennende Flamme. (Dieselbe hat den Zweck, die Bunsen'sche Lampe, sobald sie verlöscht ist, wieder zu entzünden.) In demjenigen Rohre, welches den hohlen cylindrischen, als Luftthermometer dienenden Glaskörper mit dem U-Rohre verbindet, befindet sich eine feine seitliche Oeffnung, welche durch Ueberschieben eines Stückchens Kautschukrohr geschlossen werden kann. Soll der Apparat in Thätigkeit gesetzt werden, so zieht man das Gasableitungsrohr so weit aus dem durchbohrten Korke heraus, dass es das Quecksilber nicht berührt, öffnet den Gashahn und zündet beide Lampen an. Die Temperatur steigt. Gesetzt, man wolle den Apparat für eine Temperatur von 110° einstellen, so öffnet man alsbald durch Hinwegschieben des kleinen Kautschukrohres die zuletzt erwähnte feine seitliche Oeffnung des den Luftthermometer mit dem U-Rohre verbindenden Glasrohres und wartet, bis die Temperatur etwa auf 102 – 105° gestiegen ist, worauf man den Kautschukschlauch über die Oeffnung schiebt und letztere dadurch verschliesst. Ist die Temperatur im Heizraume nun auf etwa 109° gekommen, so sperrt man das Gas dadurch ab, dass man das Gasableitungsrohr bis zur Berührung mit dem Quecksilberniveau hinabschiebt. Alsbald verlöscht der Bunsen'sche Brenner, die kleine Spitzflamme wird länger. Beim geringsten Sinken der Temperatur wird die mit dem Quecksilber in Berührung befindliche Oeffnung des Gasableitungsrohres wieder frei, das Gas strömt in den Brenner und entzündet sich an der Spitzflamme, welche nun ihre ursprüngliche Grösse wieder annimmt. Dieses Spiel wiederholt sich rascher oder langsamer. Mitunter regulirt sich die Flamme der Art, dass ein Verlöschen gar nicht eintritt. Der Apparat des Vfs. erhält die Temperatur bis auf $\pm 0,5°$ viele Stunden hindurch constant, selbst wenn der Gasdruck in der Stadtleitung sich ändert. Nothwendig ist es, dass der als Luftthermometer dienende Glascylinder auf dem Boden des Schränkchens und etwas nach hinten liegt, wenn die Sperrvorrichtung gleichzeitig mit den Thermometerschwankungen oscilliren soll. Bei einer anderen Lage tritt die Regulation stets nachwirkend ein. Ein metallener Cylinder würde vielleicht dem Zwecke noch besser entsprechen. Der beschriebene Regulator lässt sich mit Hülfe einer elektrischen Vorrichtung auch sehr gut für Spirituslampen einrichten. Für diesen Fall besteht die Sperrvorrichtung aus einem sehr kleinen Schenkelrohre mit nur wenig Quecksilber. An der Biegung des Schenkelrohres ist ein Platindraht so eingeschmolzen, dass er stets mit dem Quecksilberfaden in Berührung bleibt und von aussen mit der Leitung einer galvanischen Kette verbunden werden kann. Ein anderer Platindraht wird durch den offenen Schenkel mit dem Quecksilber beliebig in Berührung gebracht und ist ebenfalls mit der elektrischen Leitung verbunden. Ist die einzuhaltende Temperatur erreicht worden, so wird der verstellbare Platindraht mit dem Quecksilber in Berührung gebracht, der nun circulirende galvanische Strom wirkt auf den eingeschalteten Magnet, dessen angezogener Anker zugleich die leicht beweglichen Spiritusbrenner unter dem Trockenschranke seitwärts wegzieht. Der Spiritusbrenner ist ein rechtwinkelig aufgebogenes Glasrohr mit Docht, durch einen Gummischlauch mit dem entfernter stehenden Spiritusreservoir verbunden. Er ist in einer Achse beweglich und mit einem Drahte an den Anker des Elektromagneten gekoppelt. Letzterer ist von geringer Dimension und wirkt vollkommen gut bei Anwendung eines einzigen, mit angesäuerter Lösung von doppeltchroms. Kali geladenen Kohlenzinkelementes. (Pharm. Ztschr. f. Russl. 11. 136.)

2. Allgemeine Chemie.

Becquerel, Ueber den *Einfluss der Zeit bei chemischen Reactionen*. In einem Elektrocapillarapparate (C.-Bl. 1870. 522), welcher eine Lösung von Blei in Kalilauge und eine Goldlösung enthielt, hatten sich nach 2 Jahren Mennige im krystallisirten Zustande und metallisches Gold abgeschieden. Von den Producten, welche durch langsame Einwirkung in einem 20 Jahre lang hermetisch geschlossenen Apparate erhalten wurden, erwähnt Vf. folgende: Arragonitkrystalle, entstanden aus einem Stücke Gyps in einer Auflösung von zweifach-kohlens. Kali; der Gyps war fast vollständig verschwunden. 2. Rhomboëdrische Krystalle von kohlens. Kalk. 3. Krystalle von arsens. Kalk, fast so schön wie die natürlichen, bei Anwendung von Gyps in Berührung mit einer Lösung von arsens. Ammoniak. 4 Krystalle eines Doppelsalzes von schwefels. Kalk und schwefels. Kali durch Anwendung einer Gypslösung und einer anderen von Thonerde in Kali. 5. Gut ausgebildete Krystalle von kohlens. Blei, dem rhombischen Systeme angehörig, bei Anwendung von Bleiglanz u.

einer Lösung von zweifach-kohlens. Kali. 6. Wasserhaltiges kohlens. Blei in krystallinischen perlmutterglänzenden Schuppen, bei Anwendung von Kalkstein in einer Lösung von Bleioxyd in Kali. 7. Malachit etc. (C. r. **75.** 52.)

Berthelot und **Longuinine**, *Thermochemische Untersuchungen über die Wechselzersetzung.* 1 Aeq. Phosphorchlorür, PCl_3, giebt bei der Zersetzung durch Wasser 63600 Cal., durch Kalilösung (2:100) 68800 Cal. — 1 Aeq. Phosphorbromür mit Wasser 64100, mit Kalilauge 130600. — 1 Aeq. Phosphorchlorid, PCl_5, mit Wasser 118900, mit Kalilauge 220100. — 1 Aeq. Phosphoroxychlorid, PCl_3O_2, 74700, mit Kalilauge 148,700 Cal. Mit Hülfe dieser Zahlen lassen sich verschiedene Reactionen berechnen. Das Phosphorchlorür u. Phosphorbromür entwickeln mit Wasser fast dieselbe Wärmemenge; daraus folgt, dass die Substitution von Chlor für Brom in diesen Verbindungen den gleichen thermischen Effect hervorbringen wird, wie die Substitution von Chlor für Brom in der Bromwasserstoffsäure. Eine ähnliche Reaction wurde schon früher zwischen dem Brom, Jod u. Chloracetyl beobachtet; dieselbe scheint demnach allgemein für die Säurechlorüre und -Bromüre zu gelten, wie man dies schon für die alkalischen Bromüre u. Chlorüre gefunden hat. Allein sie würde nach früher gewonnenen Resultaten nicht anwendbar sein für unlösliche metallische Bromüre, Chlorüre und Jodüre, ohne Zweifel, weil der physikalische Zustand dieser letzteren Körper nicht vergleichbar ist. — Die Einwirkung eines Säurechlorürs auf Wasser giebt eine Wärmeentwickelung, welche proportional ist der Zahl der eliminirten und in Chlorwasserstoff umgewandelten Chloräquivalente, nämlich:

$\Theta_4HCl\Theta_2$ giebt	HCl (gelöst) und entwickelt			23300
PCl_3	„	3HCl	„ „	21200×3
$PCl_3\Theta_2$	„	3HCl	„ „	24900×3
PCl_5	„	5HCl	„ „	23800×5
PCl_5 (umgewandelt in $PCl_3\Theta_2$) giebt 2HCl (gelöst				22100×2 (*)

Die Fixation von Θ_2 auf PCl_3 erzeugt weniger Wärme als die von Θ_2 auf phosphorige Säure in verdünnter Lösung. Die Differenz ist = 11000 Cal. (C. r. **75.** 100.)

J. Biel, Ueber *Nomenclatur der Alkoholradicale.* Da die meisten Lehrbücher bei der Aufzählung der verschiedenen Isomeren eines Alkoholradicales einer bestimmten, sich aus dem Principe der chemischen Structur gleichsam von selbst ergebenden Reihenfolge nachgehen, so erscheint es dem Vf. am einfachsten, dieselbe Reihenfolge auch bei den Derivaten inne zu halten u. diese demgemäss mit α-, β-, γ-Alkohol, α-, β-, γ-Säure zu bezeichnen und für die noch fehlenden Glieder die betr. Stellen offen zu halten. Hieraus würde sich dann sofort ergeben, welche Stelle in der Reihe und folglich, welche Structur den im Rede stehenden Körper zukommt. Als Beispiel mögen die Isomeren des Amyls, Amylalkohols und der, dasselbe Radical enthaltenden Capronsäure dienen:

Kohlenwasserstoffradical.	Entsprechender Alkohol.	Dasselbe Radical enthaltende Capronsäure.
1. α-Amyl, butylirtes Methyl.	α-Amylalkohol, normaler primärer Amylalkohol.	
2. β-Amyl, Dimethyl-Propyl.	β-Amylalkohol, Gährungsamylalkoh., primärer Amylalkohol.	β-Capronsäure, aus Cyanamyl dargestellt.
3. γ-Amyl, äthylomethylirtes Aethyl.	γ-Amylalkohol, unbekannter primärer Amylalkohol.	
4. δ-Amyl, Trimethyl-Aethyl.	δ-Amylalkohol, unbekannter primärer Amylalkohol.	
5. ε-Amyl, diäthylirtes Methyl.	ε-Amylalkohol, unbekannter secundärer Amylalkohol.	ε-Capronsäure-Diäthylessigs.
6. ζ-Amyl, methylopropylirtes Methyl.	ζ-Amylalkohol, secundärer Amylalkohol, Isoamylalk.	
7. η-Amyl, methylopseudopropylirtes Methyl.	η-Amylalkohol, secundärer Pseudoamylalkohol, Amylenhydrat.	η-Capronsäure aus Amylenhydrat.
8. ϑ-Amyl, dimethyloäthylirtes Methyl.	ϑ-Amylalkohol, tertiärer Pseudoamylalkohol.	

(Pharm. Ztschr. f. Russl. **11.** 140.)

Otto Facilides benutzt zum *Lutiren der Fugen* von Entwicklungs-, Wasch- und Absorptionsgefässen einen Kitt folgender Art. Eine in der Wärme bereitete syrupsdicke Lösung von Schellack und eine eben solche von Kautschuk in Benzin werden einzeln darge-

---

(*) $PCl_5 + H_2\Theta_2 = PCl_3\Theta_2 + 2HCl$ (Gas) entwickelt + 9800.

stellt, hierauf gemischt und mit einem Pinsel zu wiederholten Malen aufgetragen, jedoch mit der Vorsicht, den vorhergegangenen Anstrich zuvor trocken zu lassen. (Arch. Pharm. **200**. 151.)

3. Anorganische Chemie.

E. Pfeiffer, Ueber die *Gewinnung von Rubidium aus den Runkelrüben.* Vf. fand in der Mutterlauge von der Verarbeitung der Rübenaschen Rubidium (vgl. S. 520). Durch die Mutterlaugen der gouvernementalen Salpeterraffinerie zu Paris, an welche die Fabrik in Nordfrankreich, in welcher Vf. seine Untersuchungen ausgeführt hat, bedeutende Mengen Salpeter lieferte, wurde Louis Grandeau, Prof. an der Ecole normale zu Paris, zuerst auf das Vorkommen des Rubidiums in den Rübenaschen aufmerksam und benutzte die explosive Mutterlauge zur Darstellung einer gewissen Menge des Metalles. Zu dem Zwecke wurde die Mutterlauge in einem eisernen Kessel mit Sägespänen und Holzabfällen gemischt, erhitzt und verglimmen gelassen. Der kohlige Rückstand wurde mit Wasser erschöpft und die Auszüge ca. 35° Aräom. B. (1,317 spec. Gew.) eingedampft. Hierbei schied sich ein Salzgemisch von schwefels. Kali und Chlorüren, sowie etwas Soda aus, das in 1000 Grm. schon 2,81 Grm. Rubidiumchlorid enthielt. Die Mutterlauge enthielt kohlens. und schwefels. Salze, Chloride, Schwefelalkalien, unterschwefligs. Alkali nebst kleinen Mengen von Jod- und Bromverbindungen. Sie wurde daher mit Salzsäure im Ueberschusse versetzt und erhitzt, wobei sich ein reichlicher Absatz von Schwefel bildete. In die hiervon abfiltrirte und wiederum erhitzte Flüssigkeit wurde nun tropfenweise Salpetersäure gegossen, bis zur vollkommenen Austreibung des Jods und des Broms. Die so erhaltene Lauge enthielt in 1000 Grm. 7,5 Grm. Rubidiumchlorid. Zu seiner Gewinnung wurde die stark verdünnte Lauge zum Kochen gebracht und mit einer verdünnten Lösung von Platinchlorid oder noch besser mit einer kochend gesättigten Lösung von Chlorkaliumplatinchlorid versetzt. Der erhaltene Niederschlag wird durch mehrfaches Waschen mit kochendem Wasser von einem Gehalte an Chlorkaliumplatinchlorid befreit und das zurückbleibende Rubidiumchlorid im Wasserstoffstrome reducirt. Vf. ist eben so gut zum Ziele gekommen, indem er die ursprüngliche Mutterlauge mit einer Lösung von salpeters. Bleioxyd fällte, die salpeters. Salze, mit Kohle gemischt, verpuffte und, mit Salzsäure übersättigt, die Fällung mit Chlorkaliumplatinchlorid vornahm. (Arch. Pharm. **200**. 100.)

Alb. Beyer, Ueber die *Zersetzung des Feldspathes* unter dem Einflusse von Salzlösungen und einiger anderer Agentien. Die Versuche über diesen Gegenstand waren von Birner u. Ulbricht gemeinschaftlich entworfen und auf eine längere Reihe von Jahren berechnet. Sie wurden in der Absicht angestellt, nach dem Vorgange von Dietrich einen weiteren, möglichst eingehenden Beitrag liefern zu wollen zur Kenntniss des Verhaltens der bodenbildenden Mineralien gegen diejenigen Agentien, welche im Boden entweder schon im natürlichen Zustande vorhanden, oder durch Düngung demselben zugeführt, nach unserem Ermessen bei der Verwitterung wirksam sein können. Die Arbeiten der drei ersten Versuchsjahre haben folgende Resultate ergeben: 1. Kalkwasser vermag aus Feldspath bedeutend grössere Mengen von Kali und Natron frei zu machen als Wasser für sich allein. Der vorher gelöste Kalk tritt im Laufe der Zeit mit in die Verbindung des Feldspathes ein. 2. Gypslösung, sowohl mit Kohlensäure als auch ohne diese, übt auf unverwitterten Feldspath nicht die bei der Ackererde mehrfach beobachtete lösende Wirkung auf das Kali aus. Es ist deshalb wohl anzunehmen, dass nur das bereits in lockerer Verbindung oder in absorbirtem Zustande in der Ackererde vorhandene Kali durch Gyps in Lösung gebracht wird. 3. Schwefels. Ammoniak wirkt für sich ebenso energisch, als unter gleichzeitiger Anwendung von Kohlensäure. Die Wirkung erstreckt sich vorzugsweise auf das Kali, weniger auf das Natron. Der mit schwefels. Ammoniak längere Zeit in Berührung gewesene Feldspath hatte Ammoniak absorbirt. Die Absorption dürfte als auf chemischem Wege vorgegangen zu betrachten sein. 4. In Wasser vertheilte Aetzmagnesia vermag sehr stark zersetzend auf Feldspath zu wirken. Doppeltkohlens. Magnesia steht ihr darin nur wenig nach. In beiden Versuchen ist die siebenfache Menge Alkalien mehr gelöst als durch destillirtes Wasser. 5. Von den beiden in Anwendung gebrachten Natronsalzen wirkt Chlornatrium bei gleicher Aequivalenz stärker als salpetersaures Natron. Kohlensäure unterstützte in beiden Fällen die Wirkung nicht wesentlich. 6. Kohlensäure, kohlensaurer Kalk, kohlensaurer Kalk mit Kohlensäure, salpeters. Kalk mit und ohne Kohlensäure, sowie auch in Wasser vertheiltes Eisenoxydulhydrat haben, verglichen mit destillirtem Wasser, in der ersten Versuchsperiode keine wesentliche Wirkung ausgeübt. (Arch. Pharm. **200**. 193.)

Carl John, Zwischenvorgänge bei der *Entwickelung von Kohlenoxydgas aus Ferrocyankalium* durch conc. Schwefelsäure. Die Zersetzungsgleichung für den genannten Vorgang ist:

$$K_4FeCy_6 + 6(H_2S\Theta_4) + 6H_2\Theta = 2(K_2S\Theta_4) + FeS\Theta_4 + 3[(H_4N)_2S\Theta_4] + 6C\Theta,$$

d. h. es entweichen 6 Mol. $C\Theta$, während beziehungsweise 1, 2 und 3 Mol. Ferro-Kalium- und Ammonium-Sulphat zurückbleiben. Die wirkliche Umsetzung dürfte jedoch folgender-

maassen vor sich gehen. Durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Ferrocyankalium bildet sich zunächst Kaliumsulphat und Ferrocyanwasserstoffsäure. Diese zerfällt in Blausäure und Ferrocyanür, welches letztere sich mit der Schwefelsäure in Ferrosulphat und Blausäure umsetzt. Jedes Mol. Blausäure nimmt bei Gegenwart der starken Schwefelsäure 2 Mol. Wasser auf und bildet damit ameisens. Ammoniak. Das ameisensaure Ammoniak wiederum zersetzt sich unter dem Einflusse der Schwefelsäure in Ammoniumsulphat und Kohlenoxyd. Dieses wechselseitige Bilden und Zersetzen in statu nascendi findet seinen Ausdruck in nachstehenden Gleichungen:

I. $K_4FeCy_6 + 2H_2SO_4 = H_4FeCy_6 + 2K_2SO_4$
II. $H_4FeCy_6 = 4HCy + FeCy_2$
III. $FeCy_2 + H_2SO_4 = FeSO_4 + 2HCy$
IV. $6HCy + 12H_2O = 6[CH(H_4N)O_2]$
V. $6(CH_5NO_2) + 3(H_2SO_4) =$
VI. $3[(H_4N)_2SO_4] + 6CO + 6H_2O$.

Genau genommen, zerfällt auch das ameisens. Ammoniak zunächst in Ammoniak u. Ameisensäure und diese in Wasser und Kohlenoxyd, während Ammoniak u. Schwefels. Ammoniumsulphat bilden. (Arch. Pharm. **200**. 148.)

Fr. Toczynski, Ueber *die Platincyanide und Tartrate des Berylliums.* (Pharm. Ztschr. f. Russl. **11**. 166. 201; C.-Bl. 1871. 564.)

W. Kirchmann, Beobachtung über die *Oxydation des Quecksilbers.* Quecksilber wird von übermangans. Kalilösung, kalt damit geschüttelt, in Quecksilberoxydul, heiss damit ebenso behandelt, in Quecksilberoxyd verwandelt. — Das sich bildende Manganoxyd muss natürlich erst mit Salzsäure aus dem sich bildenden Breie ausgezogen werden, und man erkennt dann an dem sich bildenden Calomel, resp. der Sublimatlösung, die vorgegangene Einwirkung. (Arch. Pharm. **200**. 203.)

4. Organische Chemie.

C. Friedel und **R. de Silva**, *Ein drittes Dichlorpropylen.* Die Vff. haben früher Mittheilungen über 2 Körper von der Zusammensetzung $C_3H_4Cl_2$ gemacht, welche zugleich bei verschiedenen Reactionen entstehen. Sie treten auch auf bei der Einwirkung von Wasser, sowie von alkoholischem oder trocknem Kali auf gechlortes Methylchloracetol (C.-Bl. 1872. 420), ebenso wie bei der Einwirkung von Chlor auf Chlorpropylen. Von diesen beiden Isomeren siedet der eine bei 75°, der andere bei 94°. Nach ihrer Entstehungsweise kann man ihnen die Constitutionsformeln $CH_2CClCHCl$ und $CH_2ClCClCH_2$ geben. Um diese Verbindungen mit dem von Reboul beschriebenen zweifach chlorwasserstoffs. Glycid zu vergleichen, liessen sie genau nach des Genannten Angaben Kali auf Trichlorhydrin einwirken und erhielten ein Product von der Zusammensetzung des zweifach-chlorwasserstoffs. Glycids, aber von verschiedenem Siedepunkte. Nach mehreren Destillationen ging der grösste Theil bei 94° über und nur einige Tropfen bei dem von Reboul angegebenen Grade (100—105°). Beide Theile des Destillates zeigten indess genau die gleiche Zusammensetzung. Das bei 94° siedende Product verbindet sich mit Brom zu einem bei 205° siedenden Bromüre, und der bei 100—105° siedende Antheil liefert ein Bromür, welches weit höher siedet als jenes. Es scheinen sonach 2 isomere Verbindungen vorzuliegen, und Reboul mag namentlich die letztere erhalten haben, während bei den Vffn. sich die erstere in vorwiegendem Maasse bildete. Durch einen glücklichen Zufall gelang es den Vff., die fragliche Verbindung in grösserer Menge darzustellen. Als sie nämlich Trichlorhydrin durch Einwirkung von Phosphoroxychlorür auf Dichlorhydrin darstellen wollten, erhielten sie von dem Hauptproducte eine geringe Ausbeute, daneben aber hatte sich ein zwischen 105 und 107° siedender Körper gebildet, welcher die Zusammensetzung des Dichlorpropylens hatte. Derselbe besass einen äusserst reizenden, jedenfalls von einer geringen Menge Akroleïn herrührenden Geruch, welcher durch Behandlung mit zweifachchroms. Kali und Schwefels. verschwand u. in einen an die beiden anderen Dichlorpropylene erinnernden Geruch überging. Im reinen Zustande besitzt der Körper das sp. Gew. 1,250 bei 0° u. 1,218 bei 25°. (Die entsprechenden sp. Gew. des bei 94° siedenden Productes sind 1,236 bei 0° und 1,204 bei 25°.) Der Körper verbindet sich im zerstreuten Lichte mit Brom ziemlich lebhaft, aber weniger als das bei 94° siedende Chlorür, und bildet ein zwischen 220 und 225° siedendes Bromür. Dies ist beinahe der von Reboul angegebene Siedepunkt. Die Dichte des Bromürs ist 2,190 bei 0° und 2,147 bei 25°. Das bei 205° siedende Bromür hat eine Dichte von 2,161 bei 0° und 2,112 bei 25°. Das bei 106° siedende Dichlorpropylen unterscheidet sich von dem bei 94° siedenden auch in seinem Verhalten zu bei 6° gesättigter Chlorwassersäure. Letztere verbindet sich leicht bei 100—105° mit Dichlorpropylen (94°) und giebt ein bei 125° siedendes Dichlorid, welches identisch mit dem gechlorten Methylchloracetol ist. Das neue Chlorür dagegen schwärzt sich unter gleichen Umständen und verbindet sich weder bei 100° noch bei 150°. Wie das bei 94° siedende Dichlorpropylen giebt auch das bei 106° siedende durch vorsich-

tige Einwirkung von alkoholischem Kali bei 100° einen gechlorten Aether, $C_3H_4ClOC_2H_5$, welcher zwischen 120 und 125° siedet; zugleich entsteht eine kleine Menge Propargyläther, dessen Gegenwart leicht durch Einwirkung von ammoniakalischem Silbernitrat zu erkennen ist. Jener gechlorte Aether ist isomer mit dem, welcher durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das bei 94° siedende Dichlorpropylen entsteht und bei 110° siedet; das sp. Gew. dieses letzteren ist 1,011 bei 0° und 0,995 bei 21,5°; das des neuen Aethers 1,021 bei 0° und 0,994 bei 25°. Man sieht, dass alle diese Producte einen höheren Siedepunkt und ein grösseres spec. Gew. haben als die von dem Dichlorpropylen (94°) abstammenden. Der neue Aether scheint identisch zu sein mit dem, welchen Henry durch Fixation von 2 Atom Chlor auf Aethylallyloxyd und Behandlung des Productes mit alkoholischem Kali erhalten hat. Er verbindet sich ziemlich lebhaft mit 2 At Brom und giebt ein Product, welches beträchtlich von dem aus dem bei 110° siedenden gechlorten Aether erhaltenen abweicht; dasselbe siedet bei 220°, jedoch nicht ohne Zersetzung, welche unter Bräunung und starker Bromwasserstoffentwickelung von Statten geht. In dem Destillate setzen sich kleine krystallinische perlmutterglänzende Schüppchen ab. Die Entstehung dieses neuen Dichlorpropylens erfolgt nach der Gleichung: $C_3H_4Cl_2 = C_3H_5Cl_2OH - H_2O$, d. h. einem Theil des Dichlorhydrins wird durch die Einwirkung der bei der Reaction des Phosphoroxychlorürs auf einen anderen Theil Dichlorhydrin entstandenen Phosphorsäure Wasser entzogen. Die Vff. haben dies durch einen directen Versuch dargethan, indem sie *Dichlorhydrin* (bei 174° siedend und erhalten durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Epichlorhydrin) mit wasserfreier Phosphors. gelinde erwärmten; nach dieser Reaction wurde die erkaltete Masse mit Wasser gemischt und destillirt, wobei mit den ersten Portionen Wasser eine beträchtliche Menge einer öligen Flüssigkeit überging, welche sich als identisch mit dem Dichlorpropylen (107°) erwies. Man hat in letzterer Zeit das auf gewöhnliche Weise dargestellte Dichlorhydrin als ein Gemenge von 2 isomeren Dichlorhydrinen betrachtet, von denen das eine bei 174°, das andere bei 182° siedet. Letzteres würde identisch mit dem von Tollens und Henninger durch Fixirung von Chlor auf Allylalkohol erhaltenen Producte sein. Um die Constitution des neuen Dichlorpropylens darzustellen, war es von Wichtigkeit, zu wissen, ob es nicht ebenfalls aus diesen zwei Dichlorhydrinen entsteht. Die Vff. haben deshalb das Dichlorür des Allylalkohols dargestellt und mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt, gerade so wie das aus Epichlorhydrin gewonnene Dichlorhydrin (174°). Es wurden kaum einige Tropfen einer Flüssigkeit ohne bestimmten Siedepunkt erhalten, obgleich man ungefähr doppelt soviel genommen hatte als von jenem. Die Vff. glauben hieraus schliessen zu dürfen, dass das zweifachchlorwasserstoffs. Glycid einzig und allein von demjenigen Dichlorhydrin derivirt, welches durch Fixation von HCl auf Epichlorhydrin entsteht. Die Vff. stellen hiernach folgende Constitutionsformeln auf, denen die Voraussetzung zu Grunde liegt, dass der Allylalkohol CH_2CHCH_2OH ist.

Dichlorpropylene: 1 (75°).	2 (94°).	3 (106°).	Gechlorte Aether und Bromderivate der Dichlorpropylene 2 und 3. 2		3	
CH_3	CH_2Cl	CH_2Cl	$CH_2OC_2H_5$	$CH_2OC_2H_5$	$CH_2OC_2H_5$	$CH_2OC_2H_5$
CCl	CCl	CH	CH_2	$CClBr$	CH	$CHBr$
$CHCl$	CH_2	$CHCl$	CCl	CH_2Br	$CHCl$	$CHClBr$.

Das von der letzten Verbindung derivirende krystallinische Product könnte $CCl.C.CH_2OC_2H_5$ sein, d. h. Propyläther, in welchem der Acetylwasserstoff durch Cl ersetzt ist. Es würde durch Austritt von 2 HBr entstehen.

Dichlorhydrine:

1. Vom Epichlorhydrin.	2. Vom Allylalkohol.
CH_2Cl	CH_2Cl
$CHOH$	$CHCl$
CH_2Cl	CH_2OH

Diese Formeln stimmen weder mit den von Henry aufgestellten noch mit denen von Hübner und Müller für die beiden Dichlorhydrine überein; indess scheinen sie den Verfassern besser geeignet zu sein, um die Gesammtheit aller Reactionen auszudrücken. (C. r. 75. 81.)

P. Champion u. H. Pellet, Ueber *einige Verbindungen des Paraffins*. Das Paraffin wird durch Salpeterschwefelsäure bei etwa 90° in eine ölige, leicht gefärbte Flüssigkeit verwandelt, welche Stickstoff und Sauerstoff enthält. Nach 60 Stunden, während welcher Zeit man täglich neue Mengen rauchender Salpeters. zusetzt, ist die Umwandlung vollendet. Es entweichen dabei reichliche Mengen von Untersalpetersäure. Das durch Waschen und Trocknen gehörig gereinigte Product ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und wird bei — 10° fest ohne seine Durchsichtigkeit zu verlieren; sp. Gew. 1.14 bei 15°; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Alkohol, Amylalkohol und Methylalkohol, reagirt sauer, brennt mit leuchtender Flamme und löst sich in Ammoniak, Natron und Kali, mit denen es Verbindungen eingeht. Die Vff. nennen das Product Paraffinsäure und geben ihm die Formel C[illegible]H[illegible]NO_{10}. Das Natronsalz ist im Wasser löslich und wird durch Baryt-, Silber-

salz etc. gefällt. Der *Aethyläther* $C_{26}H_{25}(C_4H_5)NO_{10}$ wird erhalten durch Lösen der Paraffinsäure in 10 Thle. Alkohol bei 40° und Sättigung mit Chlorwasserstoffgas; er scheidet sich alsbald in festem Zustande ab, und ist löslich in Alkohol und Aether. Der *Methyläther* $C_{26}H_{25}(C_2H_3)NO_{10}$ wird auf ähnliche Weise erhalten und besitzt mit dem vorigen grosse Aehnlichkeit. Der *Amyläther* $C_{26}H_{25}(C_{10}H_{11})NO_{10}$ scheidet sich durch überschüssige Chlorwasserstoffsäure nicht ab, sondern schwimmt auf der Flüssigkeit als eine leicht grünlich gefärbte Flüssigkeit; in reinem Zustande ist er fast farblos und krystallisirt. — Wenn man bei der Darstellung der Paraffinsäure die letzten Spuren von Unterschwefelsäure entfernt hat, so wird durch Wasser noch eine stickstoffhaltige Verbindung gelöst, welche nach dem Eindampfen der Lösung als fester weisser Körper von der Zusammensetzung $C_{52}H_{52}NO_0$ zurückbleibt. Als die Vff die Einwirkung des Säuregemisches 10 Tage lang fortgesetzt hatten, erhielten sie eine Verbindung von der Formel $C_{22}H_{22}NO_{12}$. Wenn man Paraffin in dünner Schicht über die Innenwände eines mit Chlor gefüllten Ballons ausbreitet, so wird letzteres im Sonnenlichte absorbirt, wobei Chlorwasserstoff entsteht. Die Vff. berechnen für den neu entstandenen Körper die Formel eines einfachgechlorten Paraffins. Durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor erhält man eine Reihe flüssiger, farbloser Producte, welche immer dickflüssiger werden. Das eine derselben enthielt 58 p. c. Chlor. Durch Brom wird das Paraffin selbst bei 200° nur schwer angegriffen. (C. r. **74.** 1576.)

Herm. Müller, Beobachtung einer krystallisirten Verbindung von *Aethylmercaptan mit Wasser.* Bei der Darstellung von Mercaptan durch Destillation sehr conc. Lösungen von Natriumsulphhydrat und ätherschwefels Kali, wobei die sich entwickelnden Dämpfe auf + 2° C. abgekühlt wurden, erstarrte der grösste Theil des Destillates zu einer krystallinischen Masse. die das Kühlrohr zu verstopfen drohte. Ueber diesen Krystallen fand sich in der Vorlage noch etwas flüssiges Mercaptan, welches abgegossen wurde. Die Krystalle schmolzen bei 12° C. unter Zersetzung, indem sich zwei Flüssigkeitsschichten bildeten, die untere aus Wasser. die obere aus Mercaptan bestehend; das Volumen des freigewordenen Wassers betrug ungefähr das 6fache von dem des Mercaptans. Nach dem spec. Gew. des letzteren, welches = 0.842 ist, würde dies einem Gewichtsverhältnisse von ungefähr 12,4 p. c. Mercaptan und 87,6 p. c. Wasser, oder einem Aequivalent-Verhältnisse von 1 Aeq. Mercaptan und 48 Aeq. Wasser entsprechen. Die Verbindung war in der Kälte ganz beständig, aber nachdem sie einmal durch Wärme zerlegt war, gelang es nicht, die beiden entstandenen Flüssigkeitsschichten durch Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohre wieder zu vereinigen. (Arch Pharm. **200.** 147.)

O Hesse, Beitrag zur Kenntniss der *Opiumbasen.* (Ann. Chem. Pharm. **153.** 47; N. Jahrb. Pharm **37.** 268; Arch. Pharm. **200.** 7; C-Bl. 1871. 661.)

Brandt, Ueber die *Anthraflavinsäure.* Bisher schrieb man allgemein die gelbliche Nüance des Roths, welches man mit gewissen im Handel vorkommenden künstlichen Alizarinen erhält, der Gegenwart einer gelben Substanz zu, welche vom Anthracen herrührt und die man Anthraflavinsäure genannt hat. Um die Eigenschaften dieser Substanz kennen zu lernen, verschaffte sich Vf. eine Quantität Anthraflavinsäure von den Gebr Gessert in Elberfeld Er hat durch verschiedene Versuche constatirt, dass diese Anthraflavinsäure (*Monooxyanthrachinon* nach Liebermann, *Anthraflavinsäure* nach Schunck) gar kein Färbevermögen besitzt Sie färbt nicht nur die Thonerde- und Eisenbeizen nicht, sondern macht auch den Alizarin-Thonerde-Lack gar nicht gelb. Im Gegentheile verleiht sie dem Roth einen bläulicheren Ton und macht die Nüance trüb. Vf. hat Zusätze von Anthraflavinsäure zum Roth, sowohl dem mit künstlichem Alizarin, als dem mit Meissonier'schem Krappextract gefärbten Roth, versucht und gefunden, dass die so erhaltenen Nüancen weniger schön und weniger intensiv waren, und dass ihr Ton bläulicher war Es ist daher anzunehmen, dass der gelbliche Ton des im Handel vorkommenden „künstlichen Alizarins für Roth" von einer Modification des Alizarins selbst herrührt. Diese Modification kann durch verschiedene Behandlungen erhalten werden, sie ist aber nicht der Anthraflavinsäure zuzuschreiben. (Bull. Soc. Ind. de Mulh. **42.** 46; Pol. J. **24.** 513.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

O. Loew, Einige neue *Derivate des Albumins.* Nachdem Vf. durch seine früheren Untersuchungen dargethan hat (C.-Bl. 1871. 277 und 1872. 327.), dass nicht nur Untersalpetersäure, sondern auch die Sulphoxylgruppe in den Albumincomplex eintritt hat er neuerdings versucht, ob nicht unter gewissen Bedingungen ein blosses Nitrosubstitutionsproduct herstellbar sei, wobei ihm die Darstellung von *Trinitroalbumin* gelungen ist. Wenn man feingepulvertes, scharf getrocknetes Albumin in einem kalt gehaltenen geräumigen Mörser mit dem 14—16fachen Gewichte gut abgekühltem, von salpetriger Säure vollständig befreitem Salpetersäuremonohydrat gut zusammen reibt oder in einer kalt gehaltenen Flasche gut durchschüttelt, und nach 10—15 Min. die entstehende gelatinöse Masse sofort mit einer grossen Menge Wasser behandelt, so erhält man einen hellgelben unlöslichen Körper, der nach dem Waschen und Trocknen die obige Verbindung darstellt. Nimmt man die Formel

des Albumins $C_{72}H_{105}N_{18}S\Theta_{22}$ als Basis an, und es ist diese die nächste und einfachste, die sich aus den zahlreichen Analysen des Albumins ergiebt, so kommt dem Trinitroproduct die Formel $C_{72}H_{105}(N\Theta_2)_3N_{18}S\Theta_{22}$ zu. Dasselbe stellt einen hellgelben, geschmacklosen, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Körper dar, beim Erhitzen sich unter Verkohlung zersetzend, in verdünnten Alkalien unverändert mit rothgelber Farbe löslich und daraus wieder auf Säurezusatz in gelben Flocken sich niederschlagend. Es löst sich in conc. Salzs. und die Lösung kann längere Zeit ohne bemerkbare Zersetzung gekocht werden; diese Lösung wird nicht durch Alkohol, wohl aber durch Wasser coagulirt. Es löst sich in conc. Schwefels. und wird die Lösung nach längerem Erwärmen dann mit Wasser niedergeschlagen, so erhält man einen schwefelreicheren Körper. In etwas Ammoniak gelöst und anhaltend mit Schwefelwasserstoff behandelt, erhält man auf Säurezusatz einen flockigen Niederschlag, der nach Entfernung der Säure sich in Wasser löst und wiederum auf Säurezusatz abscheidet, wahrscheinlich *Triamidoalbumin*. Das Trinitroalbumin löst sich in Kalkwasser, aus welcher Lösung durch Alkohol ein Kalksalz in rothen Flocken niedergeschlagen wird. Die gesättigte Lösung in Kalkwasser giebt mit den Salzen der schweren Metalle flockige Niederschläge. Einen Körper complicirterer Art erhält man, wenn man die oben erwähnte gelatinöse Masse, welche beim Zusammenbringen von Salpetersäuremonohydrat und Albumin entsteht, mehrere Stunden sich selbst überlässt und mit Wasser verdünnt. Hierbei wird ein *Oxytrinitroalbumin* $C_{72}{}^{H_{100}}_{(N\Theta_2)_3}\left\{\begin{matrix}N_{18}\\(\Theta H)_2\end{matrix}\right\}(S\Theta_2, \Theta H)\{\Theta_{27}$ niedergeschlagen, welches ein dunkelgelbes geschmackloses Pulver darstellt und in vielen Punkten dem Trinitroalbumin ähnlich ist. (J. prakt. Chem. [N. F.] **5.** 433.)

E. Pfeiffer, Ueber das *Vorkommen von Rubidium in Pflanzen.* Wenn es dem Chemiker, besonders vor der Entdeckung der Spectralanalyse, oft sehr schwer wurde, geringe Mengen im Boden vorhandener Substanzen selbst qualitativ nachzuweisen, so ist es um so interessanter, zu sehen, wie der pflanzliche Organismus mit Leichtigkeit und Regelmässigkeit den ihm gerade entsprechenden Bedarf an denselben zu assimiliren versteht. Nach direct ausgeführten Bestimmungen enthält ein Kilogrm. der Rübenaschen Nordfrankreichs im Mittel 1,75 Grm. Rubidiumchlorid. Nun aber werden auf 1 Hectare Land in Nordfrankreich etwa 45000 Kilogrm. Rüben gebaut. Diese liefern: 2650 Kilogrm. Zucker und 1325 Kilogrm. Syrup. Letzterer aber in der Operation der Brennerei 318 Ltr. Alkohol à 36° und 145,75 Kilogrm. Rübenasche mit 255 Grm. Rubidiumchlorid. Der Kaligehalt in dieser Quantität Rübenasche würde aber betragen: 84,4 Kilogrm. Chlorkalium und der Natrongehalt 32,153 Kilogrm. Chlornatrium. Die Rübe nimmt also diese drei Substanzen in dem Verhältnisse von 255 Grm. Chlorrubidium zu 32,153 Kilogrm. Chlornatrium und 84,4 Kilogrm. Chlorkalium auf (Quantitäten, die in einem Jahre einem Hectare Boden durch die Rübe entzogen werden). Stellt man die 255 Grm. Chlorrubidium gleich 1, so kommt das Chlornatrium auf 126 und das Chlorkalium auf 331. Ausser dem Rubidium will Grandeau auch Spuren von Cäsium gefunden haben. Während also die Rübe kein Lithion aufzunehmen scheint, hatte Tabak, in derselben Gegend gebaut, Kali, Rubidium und Lithium, hingegen nur Spuren von Natrium aufgenommen. Rübsen, ebenfalls in dieser Gegend gebaut, hatte nur Kali und Natron, hingegen weder Rubidium noch Lithium aufgenommen. (Arch. Pharm. **200.** 101.)

Thomas Mc. Elhenie, *Säuren in Lycopersicum esculentum.* In der Frucht dieser Solanee, dem Liebesapfel oder Tomato, in welcher Lancaster 1859 Weinsäure auffand, constatirte Vf. das Vorhandensein von Citronens., Aepfels. und Oxals. Von Citronensäure gaben 9 Pfd. Frucht nur 10 Gran; Aepfel- und Oxalsäure waren etwas reichlicher vorhanden. Offenbar ist der Säurereichthum in verschiedenen Varietäten verschieden, und manche Sorten liefern, wie ihr sehr saurer Geschmack vermuthen lässt, mehr Säure als die von Mc. Elhenie untersuchte rothe Tilden Tomato. (Amer. J. Pharm. [4.] **2.** 197; N. Jahrb. Pharm. **37.** 342.)

H. Ludwig und H. Müller, Ueber die *Bestandtheile der Queckenwurzeln* (Graswurzeln, Rad. Graminis, den Rhizomen von Triticum repens L.). Die Untersuchungen des Vfs. ergaben, dass in den Queckenwurzeln folgende Substanzen enthalten sind: 1. Ein stark linksdrehender (Frucht-) Zucker, 2. ein rechtsdrehender Zucker (kein Rohrzucker), 3. ein eigenthümliches, durch Spaltung linksdrehenden Zucker lieferndes und mit stickstoffhaltigen, organischen Substanzen auf eigenthümliche Weise gepaartes linksdrehendes Gummi, endlich 4. mit stickstoffhaltigen, organischen Substanzen gepaarte, süssschmeckende Uebergangsproducte zwischen diesem Gummi und Fruchtzucker. (Arch. Pharm. **200.** 132.)

Kaufmann, Die *Sumbulpflanze.* (Arch. Pharm. **200.** 176.)

J. Eliot Howard, Ueber eine *neue Cinchonaspecies* aus der Provinz Ocaña in Neu-Granada. (Arch. Pharm. **200.** 179.)

Jul. Hagemeister; Jul. Marius Gaberil; Fritz Pfuhl; Osc. Ernst Eckert; Fr. Pögler. Fünf gekrönte Preisschriften: Beschreibung und Prüfung der *im Handel*

vorkommenden Sorten Benzoëharz, nebst genauer quantitativer Bestimmung der darin vorkommenden Benzoës. und Zimmtes. (Arch. Pharm. **200**. 205)

F. A. Flückiger, Ueber die *Eichenmanna von Kurdistan*. Der Hauptbestandtheil dieser Manna ist eine Zuckerart, welche darin krystallisirt enthalten ist. Durch heissen Weingeist ausgezogen, eingedampft und mit Wasser wieder aufgenommen, lässt sich dieser Zucker aber nicht krystallisirt erhalten. Er dreht rechts und reducirt in der Kälte Glycerin-Kupferoxyd-Natron. Dextrin fehlt dieser Manna. Dagegen hält sie Schleim. Das Verhältniss zwischen letzterem und dem Zucker scheint beträchtlich zu schwanken; sehr reine Manna, wie die dem Vf. vorliegende, enthält über 90 p. c. Zucker. Die gewöhnliche officinelle Manna cannellata enthielt einen durch neutrales essigs. Bleioxyd fällbaren Schleim, welcher rechts rotirt. Dieselbe liefert in sehr geringer Menge eine zweite, erst durch Bleiessig fällbare Schleimart. Rohrzucker lässt sich aus dieser Manna nicht darstellen. Die befriedigende Reindarstellung von Dextrin gelang dem Vf. nicht; immerhin wären gemeine schmierige Mannasorten in dieser Richtung noch zu prüfen (Arch. Pharm. **200**. 159.)

O. Heer, Die *miocene Flora Spitzbergens*. (Arch. Pharm. **200**. 174)

Osc. Schneider, Ueber die *Nutzhölzer Palästina's*. (Arch. Pharm. **200**. 177.)

Waltl u. J. Dusek, Ueber *Indigo und Indigopflanzen*. (Muster-Ztg. **21**. 168. 178.)

Otto Facilides setzt, um die *Carbolsäure* bequem dispensiren zu können, derselben 10 p. c. reines kochsalzfreies Glycerin von 1,25 spec. Gew. zu. Beide Substanzen werden im Wasserbade vorsichtig auf 30° erhitzt und gemischt, wodurch man ein bei gewöhnlicher Temperatur nicht wieder erstarrendes Gemenge, das nach Bedürfniss getropft oder gewogen werden kann, erhält. (Arch. Pharm. **200**. 149.)

Ad. Stöckhardt, Ueber die *Einwirkung einer Luft, welche schweflige Säure, Arsendämpfe, feinzertheiltes Bleioxyd und feinzertheilten Russ enthielt, auf junge Fichten*. (Arch. Pharm. **200**. 170.)

Ferd. Springmühl, Der *Giftgehalt der Anilinfarben*. (Must.-Ztg. **21**. 182.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Karl Ritter v. Hauer, Gutachten über *Eisenlager in Slavonien*. (Muster-Zeitung **21**. 228.)

Daubrée, Untersuchung der grossen *Meteoreisenmasse*, welche im J. 1870 in Nordgrönland aufgefunden worden ist. (Vgl. Nordenskjöld C.-Bl. 1872. 118.) Zu Ovifak, im südlichen Theile der Insel Disko finden sich am Ufer inmitten von Granit- und Gneisstrümmern 15 Blöcke gediegenen Eisens, deren grösster mehr wie 20000 Kgrm. schwer ist. Die Fläche, welche davon bedeckt wird, ist nicht grösser als 50 Quadratmeter. Vf. hatte von Nordenskjöld mehrere Proben dieser Eisenmassen erhalten und eine derselben von schwärzlichem Aussehen einer chemischen Untersuchung unterworfen. Es wurde gefunden:

Metallisches Eisen	40,94	Silicium	0,0750
Eisen, gebunden zu O, S u. P	30,15	Stickstoff	0,004
Gebundener Kohlenstoff	3,00	Sauerstoff	12,100
Freier „	1,64	Constitutionswasser	1,950
Nickel	2,65	Hygroskopisches Wasser	0,910
Cobalt	0,91	Schwefels. Kalk	1,288
Schwefel als Sulphür	2,70	Chlorcalcium	0,039
Arsen	0,41	Eisenchlorür	0,027
Phosphor	0,21	Chrom, Kupfer und Verlust	1,01

(C. r. **74**. 1541.)

F. Pisani, Analyse einer *neuen Varietät des Amblygonits von Montebras (Creuse), des Amblygonits von Hébron (Maine) und des Wavellits von Montebras*. (C. r. **75**. 79.)

G. C. Wittstein, Untersuchung des *Wassers der Gutiquelle bei Partenkirchen*. 20 Min. östlich vom Markte Partenkirchen (23 Poststunden von München) liegt am Fuss des grünen Hohenesels das Kainzenbad mit 2 Quellen. Die eine dieser Quellen, die Kainzenquelle, unmittelbar neben der Anstalt, ist schon länger bekannt und wiederholt untersucht. Die andere Quelle, ¼ Stunde westlich von der Anstalt entfernt und Gutiquelle benannt, wurde weit später aufgefunden und ermangelte noch einer gründlicheren Analyse. Das Wasser derselben ist vollkommen klar, farblos, neutral, schmeckt schwach hepatisch und besitzt bei + 12° R. ein spec. Gew. von 1,000674. Bei einer Lufttemperatur von — 1,25° R. zeigte es eine Temperatur von + 5,25° R. Die Mächtigkeit der Quelle ist nicht gross; sie liefert nämlich per Min. $^{17}/_{8}$ bayer. Maass (à $35^1/_2$ Unzen), mithin per St. $112^1/_2$ Maass. Die quantitative Analyse ergab:

	in 1000 Theilen.			in 1000 Theilen.	
Schwefels. Kali	0,043724	Thle.	Doppeltkohlens. Ammoniak	0,009589	Thle.
„ Natron	0,054740	„	„ Baryt	Spur.	
Unterschwefligs. Natron	0,000 89	„	„ Kalk	0,107130	„
Chlornatrium	0,024710	„	„ Magnesia	0,027809	„
Bromnatrium	Spur		„ Eisenoyxdul	0,001018	„
Salpeters. Natron	Spur		Freie Kiesels.	0,012000	„
Phosphors. „	0,002146	„	„ Kohlens.	0,010042	„
Bors. „	Spur		„ Schwefelwasserstoff	0,017885	„
Doppeltkohlens. Natron	0,516584	„	Organische Materie	0,048137	„
„ Lithion	Spur		Summa	0,886303	Thle.

Hiernach ist das Gutiwasser als ein an doppeltkohlens. Natron reiches Schwefelwasser zu bezeichnen. (Wittsteins Vrtljhrschr. 21. 228.)

7. Analytische Chemie.

Hugo Tamm, Ueber die *dokimastische Wismuthprobe und die dokimastische Scheidung des Wismuths vom Kupfer, Arsen, Antimon und Blei.* (Polyt. Journal **204**. 368; C.-Bl. 1872. 295.)

T. L. Patterson, Einige Versuche mit *Fehling'scher Kupferlösung.* Vf. schliesst aus seinen Versuchen: 1. Dass die Fehling'sche Kupferlösung kein bestimmtes Traubenzuckeräquivalent hat, welches von ihrem Gehalte an Kupferoxyd abhängig ist, sondern dass ihr Vermögen, den Traubenzucker zu zerstören, (innerhalb gewisser Grenzen) direct mit der Menge des vorhandenen Alkalis variirt; ferner dass, wenn Natron (NaΘ) in grossem Ueberschusse vorhanden ist, durch eine Lösung von Invertzucker nicht alles Kupfer niedergeschlagen werden kann. 2. Dass alte Lösungen durch einen Zusatz von Natron (wie die Handbücher der Chemie angeben) wiederbelebt werden können; ferner dass durch Zusatz eines beträchtlichen Ueberschusses von Alkali das Vermögen der Lösung, den Traubenzucker zu zerstören, so erhöht werden kann, dass dasselbe viel stärker ist, als bei derselben Flüssigkeit unmittelbar nach ihrer Bereitung. 3. Dass in einem abgeschlossenen Raume, z. B. in einer theilweise gefüllten Flasche, sämmtlicher Sauerstoff der vorhandenen Luft von der Lösung absorbirt wird. 4. Dass bei der Einwirkung des Lichtes eine fast vollständige Zersetzung der Lösung stattfindet, und die Menge der Kohlensäure grösser wird, als sich aus der Absorption von Sauerstoff erklären lässt. 5 Dass der Natronbetrag in der Lösung mit ihrem Alter abnimmt, selbst wenn sie in gänzlicher Dunkelheit aufbewahrt wird, und dass dieser Verlust an Alkalinität der Zersetzung der organischen Säure in andere gebundene Säuren, deren Gesammtacidität grösser ist als die der ursprünglichen Weinsäure, zugeschrieben werden muss. 6. Dass eine Lösung, welche 8 Monate lang, vor Lichtzutritt geschützt, in einer Luft enthaltenden Flasche aufbewahrt wird, sich nach Verlauf dieser Zeit in gutem Zustande befindet. 7. Dass die Lösung für den Gebrauch am besten in Flaschen von dunkelgrünem Glase aufbewahrt wird, welche die aktinischen Lichtstrahlen ausschliessen. (Pol. J. **204**. 402.)

A. Langhans, Ueber den *Krigar'schen Cupolofen.* (Berggeist 1872. Nr. 3; Pol. C.-Bl. **26**. 792.)

E. Riley theilt Versuche mit, welche darthun, dass durch das Henderson'sche Verfahren (C.-Bl. 1871. 344) aus *Roheisen* der *Phosphor* so weit entfernt werden kann, dass das aus demselben erzielte Stabeisen zur Stahlfabrication verwendet werden kann. (Chem. N. **25**. 237.)

Ferd. Jicinsky, Ueber den Effect einiger *Kochmethoden im Vacuumapparate* der Zuckerfabriken. (Pol. J. **204**. 503.)

Sebor's Methode zur *Zuckergewinnung aus Melasse.* (Pol. J. **204**. 496.)

Lud. Häcker, Ueber das *Maisbier.* (Bayr. Bierbr. 1872. Nr. 2 und 3; Pol. Centralbl. **26**. 686.)

Ferd. Springmühl, Versuche über den *Echtheitsgrad der Theerfarbstoffe.* (Fortsetzung.) (Must.-Ztg. **21**. 184. 201.)

Ferd. Springmühl, *Glycerin und die Theerfarben.* (Must.-Ztg. **21**. 130. 134.)

Th. Koller, Das *Bleichen.* Historische und theoretische Entwickelung. (Must.-Ztg. **21**. 192. 198. 210.)

Girard u. de Laire, Ueber die *Fabrication der Anilinfarben.* 1. Darstellung von *Diphenylamin, Ditoluylamin* und überhaupt von allen *secundären und tertiären Monaminen* der aromatischen Reihe. Das Verfahren besteht darin, dass man unter einem Drucke von 5—6 Atmosphären bei einer Temperatur von 250—260° käufliges Anilin auf sein Chlorhydrat einwirken lässt. Man bringt ungefähr gleiche Aequivalente beider Substanzen in vollkommen trocknem Zustande in einen geeigneten Apparat und steigert die Temperatur allmälig bis 260°. Diese Temperatur wird 11 Stunden lang erhalten, und dann lässt man

abkühlen. Das Anilin und sein Chlorhydrat sind dann vollständig in Diphenylamin umgewandelt. Um die letztere Substanz zu reinigen, wird sie mit warmer conc. Salzsäure behandelt und darauf mit einer grossen Masse Wasser versetzt. Das nicht umgewandelte Anilin bleibt als Chlorwasserstoffanilin in Lösung, sowie auch einige gefärbte Rückstände, während das Diphenylamin, dessen Chlorhydrat durch Wasser zersetzbar ist, sich niederschlägt. Es wird gesammelt, gewaschen, getrocknet und zuletzt über freiem Feuer oder unter Anwendung von Wasserdampf destillirt. 2. *Umwandlung des Diphenylamins in Blau.* Fast alle oxydirenden Agentien, welche das käufliche Anilin in Rosanilin umwandeln, bewirken auch die Umwandlung des käuflichen Diphenylamins (eines Gemenges von Diphenylamin mit seinen Homologen) in blauen Farbstoff. Von allen diesen Reagentien hat sich indess am wirksamsten der Anderthalbchlorkohlenstoff gezeigt, welcher dabei in Einfachchlorkohlenstoff übergeht und abdestillirt. Man führt den Versuch in Retorten von emaillirtem Gusseisen aus, die mit Rührvorrichtungen versehen sind und in Oelbädern erhitzt werden. Man kann 40—50 Liter auf einmal in Arbeit nehmen. 12 Kgrm. Anderthalbchlorkohlenstoff und 10 Kgrm. käufliches Diphenylamin werden in eine Retorte gebracht und allmälig bis auf 180° erhitzt. Die Reaction beginnt bei 160°, man erhält diese Temperatur 3 oder 4 Stunden lang; 6 Atom Chlor entziehen 3 Molekülen der secundären Monamine 6 Atom Wasserstoff, wodurch ein gefärbtes tertiäres Triamin entsteht. Das Product der Reaction wird auf Eisenblech ausgegossen und stellt nach dem Erkalten eine brüchige Masse mit schönem krystallinischen Aussehen dar 3. *Reinigung.* Ein Theil der rohen Masse wird in 2 Theilen warmem Anilin gelöst, die Lösung allmälig unter fortwährendem Umrühren in die 6fache Menge Benzin gegossen. Man kann diese Operation mehrmals wiederholen, und dann das Blau mit der fünffachen Menge Benzin waschen. Wenn es nöthig ist, so kann man behufs der Reinigung den Farbstoff auch vorher in die freie Base verwandeln, indem man ihn mit einer verdünnten Lösung von alkoholischem Kali kocht und die filtrirte Lösung durch Salzsäure fällt. Der Farbstoff erscheint darin als ein feiner krystallinischer Niederschlag. — Diese Darstellungsmethode umgeht die Anwendung der Arsensäure. Sie wurde bereits im J. 1866 von den Vff. in ihren Grundzügen bekannt gemacht und ist seitdem von verschiedenen Chemikern in Ausführung gebracht worden. (C. r. **74**. 556.)

Ch. Lauth giebt hierzu eine Bemerkung, die auf eine *Prioritätsreclamation* hinausläuft. (C. r. **75**. 74.)

Bardy thut desgleichen. (C. r. **75**. 75.)

R. Siemens, *Versilberung von Glas.* Vf. benutzt als Reductionsmittel Aethylaldehyd in Form von Aldehydammoniak, dargestellt durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in Aldehyd. Im Handel kann man es beziehen von Trommsdorf in Erfurt. Silbernitrat und Aldehydammoniak werden jedes für sich in destillirtem Wasser aufgelöst, die Lösungen gemischt und filtrirt; und zwar bewährt sich folgendes Verhältniss am besten: 4 Grm. Silbernitrat und 2,5 Grm. Aldehydammoniak auf 1 Ltr. Wasser. Der zu versilbernde Gegenstand wird, nachdem er vorher durch Ausspülen mit einer Lösung von kohlens. Kali und nachheriges Nachspülen zuerst mit Weingeist und dann mit destillirtem Wasser von allen Spuren von Fettigkeit befreit wurde, mit dieser Lösung angefüllt, resp. so weit als man ihn versilbern will und in ein Wasserbad gehängt Letzteres wird nun allmälig erhitzt und sobald die Temperatur auf 50° C. gestiegen ist, beginnt die Ausscheidung des Silberspiegels, der sich zusehends über die ganze innere Glasfläche verbreitet. Seine Bildung ist in kurzer Zeit beendet (ungefähr bei 55—60°): zuerst, wenn er noch dünn ist, sieht er schwärzlich aus, er bekommt jedoch, in dem Maasse als die Ausscheidung weiter schreitet, immer mehr Glanz, bis er zuletzt die schönste Silberfläche zeigt. Jetzt ist es Zeit, den Gegenstand aus dem Bade heraus zu nehmen und den Inhalt zu entleeren, da ein längeres Verbleiben desselben im Gefässe der Reinheit des Spiegels schädlich ist. Die letzten Antheile entfernt man durch Ausspülen mit destillirtem Wasser. (Arch. Pharm. **200**. 233.)

Beiträge zur organischen Chemie,

von

F. A. Hartsen.

1. Zwei *Alkaloide in Isopyrum thalictroides.* Isopyrum thalictroides, eine Ranunculacee, kommt nicht selten in den schattigen Wäldern der niederen Pyrenäen, namentlich in dem „*Parc*“ von Pau vor. Die Wurzel ist faserig, aber angeschwollen und hat einen bitteren Geschmack. Sie enthält zwei Alkaloide, die man folgendermaassen gewinnt:

Man koche die zerschnittene Wurzel mit Wasser aus, filtrire die Flüssigkeit, dampfe dieselbe zu einem dünnen Syrup ein und füge Ammoniak hinzu. Es bildet sich ein Niederschlag, welcher zum Theil aus Gerbsäure und Thonerdehydrat zu bestehen scheint. Trocknet man diesen Niederschlag, so kann man mit Aether ein Alkaloid daraus ziehen, welches beim Verdampfen des Aethers als ein weissgelbes amorphes Pulver zurückbleibt. Das Alkaloid, vorläufig *Isopyrin* genannt, schmeckt bitter. Mit verdünnter Salzsäure bildet es ein amorphes Salz, welches durch Chlorammoninm aus der wässrigen Lösung nicht gefällt wird.

Ein anderes krystallisirbares Alkaloid erhält man aus Isopyrum thalictroides auf folgendem Wege. Man zieht die Wurzeln, nachdem dieselben mit Wasser gekocht sind, mit Weingeist aus. Man dampft ein, bis aller Alkohol entfernt ist und fügt Ammoniak zu dem wässrigen Rückstande. Mit Aether behandelt, liefert der Niederschlag ein Alkaloid, welches in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Nennen wir dasselbe vorläufig *Pseudoisopyrin*. Sollte dasselbe mit Isopyrin verunreinigt sein, so kann man es dadurch reinigen, dass man es in sehr verdünnter Salzsäure löst und Chlorammonium in Substanz hinzufügt. Die Chlorverbindung des Pseudoisopyrins wird nämlich durch Chlorammonium aus der wässrigen Lösung gefällt. Wir bemerken, dass man sich hüten soll, eins der genannten Alkaloide mit starken Säuren in Berührung zu bringen. Eine Zersetzung würde der Erfolg sein.

Ob die beiden Alkaloide für die Wissenschaft neu oder mit schon bekannten Alkaloiden (etwa Aconitin u. dergl.) identisch sind, darüber entscheiden wir nicht. Uns mangelt namentlich die nöthige Menge zu einer Elementaranalyse. Die toxikologischen Eigenschaften jedoch hoffen wir später zu untersuchen. Jedenfalls ist unsere Beobachtung insofern neu, als Isopyrum bisher nicht chemisch untersucht war.

2. Ein *Stearopten* in den Blumen von *Clandestina rectiflora*. Im ersten Frühlinge bieten die Pappeln (auch wohl die Weiden) gewisser Gegenden Frankreichs ein merkwürdiges Schauspiel dar. Man sieht dann öfters — besonders in den Basses Pyrenées — in der Nähe dieser Bäume eine Anzahl grosse violette, unregelmässige, wohlriechende Blumen aus der Erde hervorsprossen. Es sind die Blumen von *Clandestina rectiflora*, einer Schmarotzerpflanze, welche auf den Wurzeln der genannten Bäume lebt. Gräbt man die Pflanze heraus, so findet man einen Hauptstamm, welcher mit zahlreichen gelben Wurzeln auf dem Opfer befestigt ist und nach oben mehrere Zweige abgiebt. Die Wurzeln schmecken bitter und dürften etwas Salicin enthalten. Die Zweige sind mit weissen schwammartigen Schuppen besetzt, Schuppen, welche am Gipfel des Zweiges die Rolle von Bracteen übernehmen. Die Frucht der Clandestina bietet ein merkwürdiges Beispiel von Elasticität dar. Sie schleudert nämlich während der Reife mit erstaunlicher Kraft die Samen heraus. Diese Thatsache, von uns zuerst wahrgenommen, ist in einer Sitzung der französischen Akademie mitgetheilt worden.

Clandestina gehört der Familie der Scrofularineen an und ist mit *Lathraea squamaria* verwandt. Die Knospen der Blumen zeichnen sich durch einen beissend scharfen Geschmack aus. Erhitzt man den Saft derselben, so giebt er Dämpfe ab, welche die Athmungswerkzeuge reizen. Nach manchen vergeblichen Versuchen fanden wir doch diese Schärfe von der Gegenwart einer krystallisirbaren campherartigen Substanz herrührend. Zieht man die Knospen mit Aether aus und lässt denselben verdampfen, so erhält man neben Zucker, Fett etc. zwei Arten von Krystallen. Die einen sind gelb und nierenförmig, die anderen sind flach, den Krystallen des Cholestearins ähnlich. Erstere Krystalle gleichen denjenigen, welche man aus anderen Blumen z. B. von *Heracium auricula*, durch Ausziehen mit Aether erhält und dürften aus dem gelben Farbstoffe der Antheren bestehen. Die weissen durchsichtigen Krystalle stellen das *Stearopten* dar. Dieselben sind löslich in Weingeist und Aether, fast unlöslich in Wasser u. verdünnter Salzsäure. Sie sind sublimirbar wie Campher. Man könnte diesen Stoff bis auf Näheres *Clandestinin* nennen. Bisher ist er noch unbeschrieben.

3. Neue *Untersuchungen über das Chlorophyll.** Ein Aufsatz über das Chlorophyll findet sich bereits Pogg. Ann. **146**. 158 und im Auszuge C.-Bl. 1872. 422 abgedruckt. Wir geben in Folgendem eine Fortsetzung der Untersuchung über

---

* Unter Chlorophyll verstehen wir den grünen Farbstoff der Blätter im reinen Zustande u. nicht, was man gewöhnlich darunter zu verstehen pflegt, das Extract, welches man durch Aether oder Alkohol aus den grünen Blättern zieht.

diesen Gegenstand. Zuerst bemerken wir, dass zum Ausziehen des Chlorophylls aus den Blättern mit Vortheil Benzin angewendet werden kann, doch muss man die Blätter vorher durch etwas Alkohol von Wasser befreien. Es ist sehr schwierig, Chlorophyll zu bereiten aus Blättern, welche an der Luft getrocknet sind (Zusammenziehung der Zellwand oder des Protoplasmas, der „Chlorophyllkörner"). Die Anwendung des Benzins zur Chlorophyllextraction gewährt eine beträchtliche Ersparung an Kosten. Nach unserer Erfahrung ist das Chlorophyll in den Pflanzen regelmässig begleitet von einem gelben Körper, welchen wir *Chrysophyll* nennen wollen und der auf folgendem Wege krystallisirt erhalten werden kann. Nachdem zerschnittene Blätter durch Alkohol von Wasser befreit und ausgepresst sind, giesst man Alkohol haltenden Aether auf. Man lässt 24 Stunden stehen und presst die Flüssigkeit aus. Lässt man nun dieselbe an der Luft spontan verdampfen, so setzen sich darin neben Chlorophyll etc. kleine, sehr schöne goldgelbe glänzende Kryställchen ab. Es sind Plättchen, welche aus aneinander gefügten Nadeln gebildet sind. Um dieselben abzusondern, darf man nicht warten, bis die ganze Masse getrocknet ist. In diesem Falle nämlich werden die Kryställchen leicht vom Fette gelöst. Man muss also eingreifen, während der Absatz noch feucht ist. Behandelt man denselben mit Petroleum oder mit kochender Kalilauge, so löst dieses das Chlorophyll, während die Kryställchen des Chrysophylls zurückbleiben. Die Reinigung erfolgt durch Umkrystallisiren aus Aether oder kochendem Alkohol. Das Chrysophyll ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroleum, Kalilauge, Ammoniak, verdünnter Salzsäure und kaltem Alkohol, sehr leicht löslich in Aether, Benzin und Fett. Beim Erhitzen des Chrysophylls meinen wir den Geruch erhitzten Bernsteins wahrgenommen zu haben. Sollte derselbe vielleicht dem Ursprunge des Bernsteins nicht fremd sein? Wir bereiteten das krystallisirte Chrysophyll aus *Potamogeton densus*, *Ulmus sp.*, *Hedera Helix*, *Mercurialis perennis* und *Aesculus Hypocastanum*, dürfen also wohl behaupten, dass es ein regelmässiger Begleiter des Chlorophylls sei. Es kann künstlich aus dem Chlorophyll bereitet werden, wie später gezeigt werden wird, und ist offenbar ein Oxydationsproduct des Chlorophylls. Dass dasselbe mit Fremy's „*Phylloxanthin*" identisch ist, wäre möglich. Wir können jedoch darüber nicht entscheiden, da Fremy letzteren Stoff mittels Salzsäure erhalten hat, ein Verfahren, welches keine reine Beobachtung von Pflanzenstoffen zulässt u. allerhand Zersetzungsproducte liefert. Jedenfalls hat Fremy sein „Phylloxanthin" nicht krystallisirt erhalten und dasselbe überhaupt nicht eingehend untersucht.

Filhol und Andere haben wahrgenommen, dass Chlorophyll mit Salzsäure eine smaragdgrüne Flüssigkeit liefert, diese Flüssigkeit jedoch nicht näher untersucht. Folgendes haben wir wahrgenommen. Die grüne Masse, welche man durch Ausziehen mittels Aether aus Blättern und Verdampfen der Lösung erhält, haben wir mit ein wenig starker Salzsäure macerirt. Die Masse zerfiel in Flocken und die Salzsäure färbte sich dunkel bläulichgrün (*Phyllocyanin* von Fremy?). Der Rückstand bestand aus Fett und Chrysophyll. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und zu einer Probe derselben viel Wasser zugesetzt. Es bildete sich ein schwarzer Niederschlag, welcher mit starker Salzsäure wieder die bläulichgrüne Flüssigkeit bildet. Dieselben schwarzen Körper erhält man, wenn man die saure bläulichgrüne Flüssigkeit bis zum Trocknen abdampft. In Salzsäure löst sich dieselbe wieder bläulichgrün.

Dieser schwarze Körper (wir wollen ihn *Melanophyll* nennen) ist nicht zu verwechseln mit einem anderen schwarzen Körper, welchen Filhol aus Chlorophyll bereitet hat. Die alkoholische Lösung des letzteren wird durch Kali grün gefärbt, was bei unserem Melanophyll nicht der Fall ist. Die bläulichgrüne Flüssigkeit enthält offenbar kein reines Chlorophyll, denn sie zeigt keine Spur von Fluorescenz. Vielleicht enthält dieselbe eine Verbindung von Salzsäure aus Chlorophyll (eine gepaarte Säure), worüber unten das Nähere.

Fügt man der bläulichgrünen Flüssigkeit mässige Gaben kohlensauren Kalk oder kohlensaures Kali zu, so erhält man ein grasgrünes Präcipitat (letzteres chlorophyll-salzsaures Alkali?). Fügt man mehr Alkali zu, so wird das Präcipitat schwarz (Melanophyll). Chlorophyll ist nicht der einzige Stoff, welcher mit Salzsäure ein smaragdgrünes Product liefert. Wir haben gefunden, dass der gelbe Farbstoff aus gewissen Blumen (Caltha, Ficaria, Ranunculus) dasselbe thut.

Von der grössten Wichtigkeit bei diesen Untersuchungen über das Chlorophyll ist die Reindarstellung desselben. Es handelt sich nämlich darum, dasselbe von den Fetten zu trennen, von denen es in der Natur begleitet ist. Die Ursache, weshalb

diese Trennung noch nie gelungen ist, liegt wohl in dem Vorurtheile (u. A. von FREMY gehegt), das Chlorophyll werde durch Alkalien leicht zersetzt. Wir haben dagegen gefunden, dass nicht Alkalien, sondern Säuren die Natur des Chlorophylls leicht ändern (s. d. oben citirten früheren Aufsatz). Demnach muss man, um Chlorophyll von Fetten zu trennen, das Gemenge direct verseifen und aus der alkalischen Lösung entweder das Chlorophyll oder die Fette abscheiden. Gegenwärtig sind wir in Gemeinschaft mit Hrn. BRUYLANDS, Assist. d. Prof. Dr. BLAS, bestrebt, unsere Methode auszuarbeiten. Die Resultate hoffen wir allmälig mitzutheilen. Vorläufig erwähnen wir nur, dass Chlorophyll sich zu den Metalloxyden als eine Säure (Fettsäure?) verhält. Es bildet mit denselben Salze, die meist in Wasser unlöslich sind. Die Farbe dieser Salze ist in der Regel Grün verschiedener Nüancen. Das Goldsalz jedoch ist braun.

Chlorophyll aus verschiedenen Pflanzen scheint sich nicht immer gleich zu verhalten. Purpurophyll (a. a. O.) erhielten wir nur aus der Tinctur von *Potamogeton densus* (gesammelt im Flusse von Pau) nicht aber mittels *Hedera Helix*.

Aus einer Lösung in wasserhaltigem Alkohol wird das Chlorophyll durch verschiedene Präcipitate mit niedergerissen. FREMY hat dies für Thonerdehydrat nachgewiesen. Wir selbst bestätigten es für schwefelsauren Baryt, Schwefelblei, oxalsauren Kalk, Chlorsilber, Bleioxydhydrat. Sehr schön gefärbt ist der Niederschlag, welchen man erhält, wenn man zur alkoholischen Lösung von Chlorophyll zuerst neutrales essigsaures Bleioxy und dann Ammoniak setzt. Die genannten Niederschläge haben sämmtlich die Eigenthümlichkeit, dass starker Alkohol denselben das Chlorophyll entzieht.

Technische Notizen.

Schwarze Holzbeize. Die *ordinäre schwarze Holzbeize* erhält man, wenn man blaues Brasilienholz, gepulverte Galläpfel und Alaun im Regen- oder Flusswasser so lange siedet, bis das Wasser schwarz wird. Man filtrirt sodann diese Flüssigkeit durch feinen Organdy und überstreicht die Gegenstände mittels eines neuen Borstpinsels, bevor die Tinctur kalt geworden ist, und zwar so oft, bis das Holz ganz schwarz gefärbt erscheint. Dann überstreicht man es mit folgender Beize: Man nimmt Eisenfeilspäne, etwas Vitriol und Essig, setzt solches vermischt an die Wärme (ohne die Beize zum Sieden zu bringen) und lässt sie einige Tage ziehen. Ist das Holz schwarz genug, so muss es der Dauer wegen noch mit einer Auflösung von Alaun, mit Salpetersäure bereitet, die noch mit einem Zusatze von essigs. Kupfer vermengt ist, überstrichen werden. Auch eine Abkochung von Galläpfeln und Campecheholz färbt es dann tiefschwarz. Man kann auch braunes Brasilienholz mit Alaun in Regenwasser ohne Galläpfel kochen, das Holz einige Tage in der Flüssigkeit an einem mässig warmen Orte stehen lassen, worauf man blos Eisenfeilspäne in starken Essig giebt u. beides mit dem Holze bei gelindem Feuer sieden lässt. Zu diesem Behufe wählt man mildes Birnbaumholz, welches den Vorzug vor allen anderen Holzarten im Schwarzbeizen hat. — Die *feine schwarze ebenholzartige Beize.* Dazu ist vorzüglich Apfel-, Birn- und Nussbaumholz zu empfehlen; besonders wenn diese Holzarten keine hervorstehende Adern haben, können sie mit gutem Erfolge schwarz gebeizt werden und sind dann dem Naturebenholze täuschend ähnlich nachgeahmt. Man nimmt 4 Unzen Galläpfel, 1 Unze geraspeltes Campecheholz, $^1/_2$ Unze Vitriol und $^1/_2$ Unze destillirten Grünspan. Alles zusammen lässt man mit Wasser in einem gut glasirten Topfe kochen, filtrirt den Absud noch warm und giebt damit dem Holze einen heissen Anstrich, welcher zum Oefteren wiederholt werden muss. Zum zweiten Anstriche nimmt man mit gutem Erfolge 1 Unze reiner Eisenfeilspäne, lässt solche in $^1/_2$ Maass starken Weinessig solviren, erwärmt die Mischung, und wenn sie wieder kalt geworden, überstreicht man das bereits gebeizte Holz zwei- bis dreimal damit, lässt aber jeden Anstrich zuvor ganz trocken werden. Hat man aber Fourniere, die man durch u. durch gebeizt haben will, so nehme man 1 Loth Salmiak und genügend Stahlfeilspäne, die man in einen hart gebrannten Topf bringt, scharfen Essig darauf giesst u. 14 Tage in gelinder Ofenwärme stehen lässt. Nun thut man scharfe Lauge in einen guten Topf, nimmt gröblich gestossene Galläpfel und blaue Brasilienspäne dazu, lässt solche wie erstere gleiche Zeit lang an gelinder Ofenwärme stehen, dann wird man eine gute Beize bekommen. Nun werden die birnbaumenen Fourniere in die erst erwähnte Beize gelegt, etliche Stunden gekocht und noch 3 Tage darin gelassen; nach deren Verlauf werden sie in die zweite besagte Beize gebracht u. damit ebenso verfahren wie bei der ersteren.

Sollten sie nicht ganz durch und durch gebeizt sein, so können sie nochmals in die erste und dann in die zweite Beize gethan werden. (Muster-Ztg. **21.** 208.)

Benutzung des Abfalls von verzinnten Eisenblechen; von Fr. Wimmer. Die Ausnutzung des verzinnten Eisenblech-Abfalls wird zunächst durch die Auflösung des Zinnes mittels Säuren bewerkstelligt, wobei indess auch etwas Blei mit aufgelöst wird, was gewöhnlich in den zur Verzinnung gebrauchten geringeren Zinnsorten vorhanden ist, jedoch sogleich aus der Lösung zum Niederschlage kommt. Beim Eintauchen von Zinkplatten schlägt sich daher das Zinn in völlig reinem Zustande nieder und wird dasselbe nach dem Auswaschen geschmolzen und zu Barren gegossen. Die angewendeten Säuren lösen auch 5 p. c. Eisen auf und von dem Zink geht ebenfalls auf 2 Thle. Zinn 1 Thl. Zink in die Lösung über, die also Eisensalz und Zinksalz enthält und als Desinfectionsmittel oder auch zu verschiedenen Farben zu gebrauchen ist. Der Eisenabfall wird zuerst in Wasser abgewaschen, dann in eine schwache Kalilösung gebracht und wiederum mit Wasser abgewaschen, wonach derselbe getrocknet und in Fässer verpackt, nach den Eisenwerken zur Versendung kommt, wo er gewöhnlich, mit anderen Eisen zusammen, seine Verwendung im Puddelofen findet. Es war bisher ein Problem, diese Arbeiten ohne viel Handarbeit und ohne grosse Kosten zu bewerkstelligen, wie es aber scheint, ist dasselbe jetzt in passender Weise gelöst. Das Gefäss, in welches der Abfall vom verzinnten Eisenbleche eingeschüttet wird, ist eine durchbohrte Kupfertrommel oder Cylinder, auf einer Achse befestigt, für welche Zapfenlager im Halbzirkel vorgerichtet sind. Auf die Trommelachse greift das damit verbundene Räderwerk so ein, dass eine rotirende Bewegung der Trommel vermittelt wird. Im Bereiche des erwähnten Halbkreises sind mehrere Wasserbehälter angebracht, auch ist ein Krahn vorhanden, der die Trommel nach Erforderniss von einem zum anderen dieser Wasserbehälter hebt, auf deren Rande sich die entsprechenden Zapfenlager befinden, so dass die Trommel sich im Wasserbehälter umwälzen kann, was durch Dampfkraft vermittelt wird. Das Kupferblech der Trommel ist $^3/_{10}$ Zoll dick an den End-Kreisflächen, $^1/_8$ Zoll in den Cylinderwänden. Bei 5 Fuss 10 Zoll Länge hat die Trommel 6 Fuss 5 Zoll Durchmesser und eine Doppelthür mit 2 Flügeln zum Einfüllen und Entladen, jeder Flügel mit 3 Thürangeln. Die Cylinderwände sind mit $^3/_8$ zölligen Löchern, 2 Fuss von einander entfernt, versehen und haben $^3/_4$ zöllige Kupferstangen zur Absteifung. Die Wasserbehälter (gewöhnlich 4 Stück) sind von gleicher Gestalt und Grösse, aus $2^1/_2$ Zoll dicken Fichtenholz-Bohlen angefertigt und messen 7 Fuss 2 Zoll Länge, 6 Fuss 4 Zoll Breite bei 4 Fuss 3 Zoll Tiefe, so dass jedes Fass 192 Cubikfuss misst. Das erste Fass, welches die Säure enthält ist mit Glasplatten gefüttert, die mit Zeiodelith (Mischung von Seifenstein und Schwefel) gekittet. Dasselbe wird mit Salzsäure, wie sie im Handel vorkommt (20° Beaumé) zu $^2/_3$ gefüllt und muss damit für viele Umwälzungen ausdauern. Wenn die lösende Kraft erschöpft erscheint, wird $2^3/_4$ p. c. Salpetersäure auf 500 Pfd. Salzsäure zugefügt, die ausreicht, 1 Tonne des Abfalls zu behandeln, während im anderen Falle 1000 Pfd. Salzsäure erforderlich gewesen sein würden, was einen besonderen Vortheil gewährt. Die Ladung der Trommel umfasst 950 Pfd., und 1 Stunde 11 Minuten sind erforderlich, um die Lösung in dem ersten Fasse und die Auswaschung in den anderen Fässern, wie auch die Einladung und Ausladung des Abfalls zu bewerkstelligen. Mit einer Ladung von Säuren kann der Process 38 Mal wiederholt werden, was $4^1/_2$ Arbeitstage à 10 Stunden erfordern würde. 482 Pfd. Salzsäure und 14 Pfd. Salpetersäure sind zur Behandlung von 200 Pfund Abfall nothwendig, und etwa 8000 Pfd. davon werden an einem Tage bearbeitet. Die saure Lösung des ersten Fasses wird nach gehöriger Sättigung in grosse Gefässe zum Verdampfen gepumpt, in welchen sie bis zu $^1/_3$ des Vol. reducirt werden. In diesen Pfannen muss die kleine Quantität aufgelösten Bleies durch etwas Schwefelsäure als schwefelsaures Blei niedergeschlagen werden, welches sich auf dem Boden absetzt. Die klare Lösung, die dann nur noch Zinn und Eisen enthält, wird auf grosse hölzerne Gefässe gezogen, in welchen sie mit dem zweifachen Quantum Wasser verdünnt werden muss, und dann findet der Niederschlag des Zinns durch Zink Statt; 32,6 Pfd. Zink sind für 58 Pfd. Zinn zu verwenden. Um 8000 Pfd. Abfall täglich im gereinigten Zustande zu verarbeiten, ist die Arbeit von etwa 6 Menschen erforderlich, von denen ausser Aufmerksamkeit keine besondere Geschicklichkeit in Anspruch genommen wird, die alle chemischen Processe, die Niederschlagung des Zinns mit einbegriffen, sowie auch die Verpackung des Eisens, besorgen. Durch Anwendung einer Presse zu letzterer Verrichtung kann die Zahl der Arbeiter noch vermindert werden. Einer der wichtigsten Punkte bei diesem Processe ist: genau die Zeit zu kennen, wenn die Trommel aus dem Säuregefässe gehoben werden muss und diese ist nur durch Erfahrung festzustellen. Das feine niedergeschlagene Zinn wird zu 10 Cents pro Pfd. verkauft. 100 Pfd. davon erlangt man durchschnittlich von 1 Ton Abfall. Der Preis, zu welchem der Eisenabfall von den verzinnten Eisenblechen angekauft wird, beträgt gegenwärtig 30—35 Dollar per Ton. Wenn diese Verwerthung im Lande erst besser zur Wahrnehmung kommt, möchte dieselbe der unmittelbaren Sendung an die Puddelwerke bald vorgezogen werden, besonders da der Abfall zur Cementation des Kupfers, zum Erhitzen mit rohem Antimon, bei Verschmelzung verschiedener reicher Erze etc. verwendet werden kann, auch kein Grund vorhanden ist, weshalb er nicht zur Stahlfabrication dienen sollte. Bereits hat Mr. Wihl eine grosse Quantität Eisenabfall dieser Art in Stahl umgewandelt und Werkzeuge davon angefertigt, die vortrefflich ausgefallen sind. Der zu Federstahl verwendete Abfall hat als solcher einen Werth von 163 Dollar pr. Ton. Zu Gussstahl verschmolzen, wie Mr. Wihl die Absicht haben soll, würde ein Werth von

800 Dollar erreicht werden. Die Wichtigkeit dieser Benutzung mag aus der Thatsache hervorgehen, dass die Einfuhr von Zinnblechen in die Vereinigten Staaten (besonders New-York und Umgegend) 700,000 Kisten verzinntes Eisenblech beträge (pr. Jahr) und dass der Abfall auf 25—30 p. c. geschätzt wird. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **31.** 232.)

Ueber eine bei Verwendung glaubersalzhaltiger Soda nothwendig werdende Gemengecorrection in der Glasbereitung, von H. E. Benrath. Ein im Ganzen recht häufiger Fehler der den Glashütten gelieferten raffinirten Soda ist ein relativ hoher Gehalt derselben an bei ihrer Herstellung aus Glaubersalz unzersetzt gebliebenem schwefelsauren Natron, das in geringer, dann aber für Glasbereitung unschädlicher Quantität keiner Soda des Handels fehlt. Wie hoch der Glaubersalzgehalt, unbeschadet des zu gewinnenden Glases, sein dürfe, hierfür lässt sich wohl schwerlich Allgemeingültiges feststellen, da auf die Zersetzung desselben Temperatur, reducirende oder oxydirende Einwirkung der Flamme des Ofens etc. nicht ohne Einfluss sind, doch glaubt Vf. annehmen zu dürfen, dass, da sich in gut gehenden Siemens'schen Regenerativöfen ein Gehalt von ca. 10 p. c. Sulphat regelmässig als nachtheilig wirkend erwiesen, solches sich wohl allgemein in dieser Art zu erkennen geben wird. Was zunächst die Art und Weise des Auftretens der schädlichen Einwirkung des Glaubersalzes betrifft, so zeigt sich in der Schmelze meist sich abscheidende Galle, die später wieder schwindet (ins Glas geht); das gewonnene Glas lautert nicht vollkommen und sehr langsam und zeigt, ausgearbeitet und erkaltet, bläuliche Färbung oder doch bläulichen Stich. Die in demselben zurückgebliebenen oft ziemlich grossen Bläschen sind an ihrer inneren Fläche entweder blank oder aber, was wenigstens bei einigen derselben oft schon mit unbewaffneten Auge erkennbar, sie erscheinen getrübt, angehaucht. Hin und wieder lässt sich sogar an einer Stelle der inneren Blasenwand ein anhaftender, erstarrter Tropfen undurchsichtiger, weiss bis bräunlich gefärbter Substanz, reines oder schwefelkaligefärbtes Sulphat, erkennen. Im Wesentlichen dieselbe Erscheinung hat bereits vor nahezu einem Jahrhunderte Bosc d'Antic auf französischen Hütten beobachtet, beschrieben und ihren Grund richtig erkannt. Ungeachtet dessen aber, sowie ungeachtet ein grosser Theil unserer heutigen Tafel- und Spiegelglashütten bereits seit Jahrzehnten nur Glaubersalz als Alkali liefernden Gemengebestandtheil mit völlig befriedigendem Resultate tagtäglich verarbeiten, scheint noch heutigen Tages die Behandlung glaubersalzhaltiger Soda mancher Hütte Schwierigkeiten zu bereiten und dieses ist der Grund, der den Vf. veranlasst, hier vieles Bekanntes nochmals zur Sprache zu bringen. Bekanntlich werden den Glaubersalzgemengen auf je 100 Gewichtstheile dieses Salzes 8—8,5 Gewichtstheile Holz- oder Steinkohle behufs Reduction und Zersetzung dieses Salzes zugegeben; verfährt man mit der unreinen Soda in analoger Weise, so erreicht man, wie dies vorauszusehen und wiederholte praktische Versuche dem Vf. erwiesen, völlig zufriedenstellende Resultate. Der dem Vf. jüngst vorgekommene Fall möge als Beispiel dienen. Zum Gemengemachen verwandte, nicht vorher geprüfte raffinirte Soda russischer Provenienz lieferte in zwei aufeinander folgenden Schmelzen ziemlich schlecht lauterndes Glas, das erkaltet, noch etwas blasisch und schwach, aber mit Sicherheit erkennbar, bläulich auf dem Schnitte erschien. Dieses Verhalten erregte auf Grundlage früher vorgekommener ähnlicher Fälle den Verdacht des Hüttenmeisters, dass die Soda glaubersalzhaltig sei und eine Prüfung derselben bestätigte solchen Verdacht, indem man in der Soda neben etwas Kochsalz (3 p. c.) 13 p. c. Glaubersalz fand. Dem nächsten Gemenge wurden, ohne dass sonst eine Aenderung eintrat, auf 100 Thle. Soda 1,2 Thle. Kohle zugesetzt. Bereits diese Schmelze lieferte ein bedeutend besseres Product; die nächste war völlig befriedigend und blieb der Erfolg, wie vorauszusehen, in ca. 12 Schmelzen, für welche dieselbe Soda mit derselben Correction verwandt worden, derselbe befriedigende. Wie bereits erwähnt, hat Vf. derartige Gemengecorrectionen wiederholt und stets mit gutem Erfolge anwenden lassen, und kann sie daher empfehlen. Ist es, selbstverständlich will man des Erfolges sicher sein, auch höchst wünschenswerth, dass vor Anwendung des Kohlenzusatzes eine Analyse der Soda gemacht werde, um über die Quantität des zu zersetzenden Glaubersalzes ins Reine zu kommen, so dürfte sich unter Umständen, wo solche absolut nicht oder doch nicht rechtzeitig zu beschaffen, doch in den meisten Fällen, wenn auch nicht so leicht, gutes Glas gewinnen lassen, wenn man, sind die oben signalisirten Fehler hervorgetreten, vorläufig versuchsweise dem Gemenge auf je 100 Thle. fraglicher Soda 0,75 bis 1 Thl. Holzkohle zugiebt. Tritt dann noch Galle auf, so ist der Kohlenzusatz langsam zu steigern. Sollte zu viel zugesetzt sein, so tritt solches durch gelbliche bis braune Färbung der Glasmasse hervor, da der Ueberschuss an Kohle, wenn auch nach allen bisherigen sorgfältigen Beobachtungen nicht selbstfärbend, so doch leicht intensive Färbung veranlassend, wirkt. (Die Glashütte, 1872. 107.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 34. Chemisches Central-Blatt. 21. August 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

P. Volpicelli, Einige Versuche über die *Verwandlung der lebendigen Kraft in Wärme.* (Polyt. Journ. **205**. 305.)

Boltzmann, Ueber das *Wirkungsgesetz der Molekularkräfte.* Die Abhandlung enthält den Nachweis, dass aus der Grösse der Arbeit, welche bei der Compression des Wassers zum Aufwand kommt, für die Wechselwirkung zwischen den Molekülen dasselbe Gesetz sich ergiebt, welches in der dynamischen Theorie der Gase zur Erklärung der Abhängigkeit der Reibungs- und Diffusionsconstanten von der Temperatur angenommen werden muss. (Wien. Akad.-Anz. 1872. 134.)

E. Mach, *Spectral-Untersuchung* eines longitudinal tönenden Glasstabes. (Polyt. J. **205**. 316.)

Cornu theilt Versuche mit über die *Bestimmung der spec. Wärme einiger Flüssigkeiten* mit Hülfe einer von Regnault erdachten Methode. Dieselbe beruht auf dem Gebrauche eines Thermometers von eigenthümlicher Form, dessen Gefäss so eingerichtet ist, dass es selbst die zu untersuchende Flüssigkeit aufnehmen kann. Man beobachtet das Gesetz der Erkaltung der Flüssigkeit und vergleicht es mit dem Gesetze der Erkaltung eines gleichen Gewichtes oder gleichen Volumens Wasser. Der wesentlichste Vorzug dieser Methode besteht darin, dass man dabei mit einigen C.-C. Flüssigkeit ausreicht; auch eignet sich diese Methode in gleicher Weise zur Bestimmung der spec. Wärme fester Körper. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. F.] **17**. 98.)

H. Weber, Ueber das *Wärmeleitungsvermögen von Eisen und Neusilber.* (Pogg. Ann. **146**. 257.)

S. Lamansky, Untersuchungen über das *Wärmespectrum des Sonnen- und Kalklichtes.* (Poggen. Ann. **146**. 200.)

E. Mach, Ueber die *temporäre Doppelbrechung* der Körper durch einseitigen Druck. (Pol. Journ. **205**. 313.)

A. v. Oettingen, Das *Nordlichtspectrum.* (Pogg. Ann. **146**. 284.)

E. Hagenbach, Versuch über *Fluorescenz.* (Forts.) (Pogg. Ann. **146**. 232.)

G. Salet, *Spektroskopische Untersuchungen.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. F.] **16**. 195; C.-Bl. 1871. 609. 641. 708. 753; 1872. 247. 465.)

Puchot, Ueber die *Spitzenwirkung* und *die Theorie der Blitzableiter.* (Ann. Chim. Phys. [4] **26**. 310.)

Ueber den elektrischen Zustand der Gasflammen. (Sill. Amer. Journ. [3] **4**. 4.)

John Trowbridge, Ueber *elektromotorische Wirkung von Flüssigkeiten,* die durch Membranen getrennt sind. (Sill. Amer. Journ. [3] **3**. 342.)

J. Stefan, Ueber das *thermoelektrische Verhalten einiger Metalle* beim Schmelzen. Die Abhandlung enthält die Vergleichung der elektromotorischen Kräfte von Eisen-Zinn-, Eisen-Blei-, Eisen-$PbSn_3$-, Eisen-Zink-, Kupfer-Zink- u. Eisen-Wismuth-Elementen beim Schmelzpunkte des leichtflüssigen Bestandtheiles mit Kupfer-Neusilber-Elementen bei einer Temperaturdifferenz der Löthstellen von 100° C. Die Vergleichung ist nach der Compensations-

methode ausgeführt. Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, dass die elektromotorische Kraft der obgenannten Elemente während des Schmelzens und Erstarrens nahezu denselben Werth habe und keine sprungweise Aenderung erleide. (Wien. Akad. Anz. 1872. 113.)

W. Musaeus, Ueber eine neue Abänderung in der Construction der Holtz'schen *Influenzmaschine* mit entgegengesetzt rotirenden Scheiben. (Polyt. Journ. **205**. 288.)

A. v. Waltenhofen, Ueber eine neue Form der *Noë'schen Thermosäule* (C.-Bl. 1871. 321). Die Abänderung besteht in Folgendem: Der in das eine Ende des positiven Metalles eingeschmolzene negative Draht ist von dieser Contactstelle ab unter einem spitzen Winkel zurückgebogen. In dieselbe Contactstelle ist ferner ein metallener Stift eingeschmolzen, welcher die Bestimmung hat, die aus der Heizflamme aufzunehmende Wärme der Contactstelle zuzuführen. Zwanzig dergestalt eingerichtete Elemente sind in horizontaler Lage in der Ebene eines Kreises so angeordnet, dass die positiven Cylinder in die Radien dieses Kreises zu liegen kommen, während die Heizstifte sämmtlich gegen den Mittelpunkt gerichtet sind. Es genügt also, in diesem Mittelpunkte eine Rundflamme anzubringen, um alle Heizstifte zu erwärmen. Die Verbindung der Elemente unter einander wird durch Kupferblech-Streifen vermittelt, auf welche die ungleichnamigen Pole je zweier Elemente aufgelöthet sind. Diese Kupferblech-Streifen haben zugleich die Bestimmung, die Wärme aus den Elementen abzuleiten und an die Luft abzugeben, weswegen, um die Wirksamkeit zu erhöhen, an dieselben noch Rollen dünnen Kupferbleches der Länge nach angelöthet sind. Die eben bezeichneten Wärmeableiter sind symmetrisch auf der Mantelfläche eines steifen isolirenden Ringes befestigt und bilden mit diesem das Gestell. Die Säule hat somit im Wesentlichen die cylindrische Form. Da selbstverständlich die Heizstifte einander nicht berühren dürfen, entsteht im Mittelpunkte des Systemes eine Lücke; damit die Flamme nicht ungenutzt durch dieselbe hinausschlage, ist sie durch ein Glimmerblatt geschlossen, wodurch die Flamme genöthigt ist, den Weg zwischen den Heizstiften hindurch zu nehmen und somit den grössten Theil der Wärme an diese abzugeben. Die mit einer solchen 20-elementischen Säule ausgeführten Messungen haben für elektromotorische Kraft und Widerstand im Wesentlichen dieselben Werthe ergeben, welche Vf. in seiner oben citirten Abhandlung als die Ergebnisse seiner mit der dort beschriebenen Säule angestellten Versuche ausführlich besprochen hat. Die elektromotorische Kraft der 20-elementigen Säule wurde nämlich mittels der Tangentenbussole nach der Ohm'schen Methode = 19,4 (die elektromotorische Kraft eines Bunsen'schen Elementes = 20 gerechnet) gefunden. Eine Vergleichung nach der Fechner'schen Methode der grossen Widerstände gab (auf die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes = 12 bezogen) die Zahl 19,1, also in beiden Fällen sehr nahe die elektromotorische Kraft 1 pro Element. (Diesen Bestimmungen sind die Jacobi'sche (chemische) Stromeinheit und die Siemens'sche Widerstandseinheit (als die populärsten und in der Technik üblichsten) zu Grunde gelegt.) Dabei waren die Heizstifte schwach glühend erhalten. — Der Widerstand der ganzen Säule war 1,119 nach Siemens'schem Maasse, also 0,056 pro Element, sehr nahe übereinstimmend mit den früheren Versuchen. Mit derselben 20-elementigen Säule hat Vf. auch folgende Vorlesungsversuche gemacht. Es wurde mit derselben ein kleiner elektromagnetischer Motor in Gang gesetzt, ferner ein dünner Platindraht bis zum Entzünden von Schiessbaumwolle erhitzt und endlich bei Anwendung kupferner Elektroden (oder wenigstens einer kupfernen Anode) eine sehr lebhafte Wasserzersetzung bewirkt. Es braucht wohl kaum erinnert zu werden, dass zu diesem letzteren Versuche blanke Platinplatten nicht geeignet sind, wegen des mit Rücksicht auf die elektromotorische Kraft der Säule zu grossen Betrages der Polarisation. Selbstverständlich können solche Thermosäulen auch zum Betriebe von Inductionsapparaten, z. B. für therapeutische Zwecke, sehr wohl verwendet werden. Der Preis von 12 Gulden ö. W. (ohne Lampe) muss in Betracht der guten Eigenschaften und sorgfältigen Ausführung der Säule als ein äusserst mässiger bezeichnet werden. (Pol. J. **205**. 33.)

2. Allgemeine Chemie.

Peslin, Ueber die *Gesetze der Dissociationsspannungen zusammengesetzter Körper*. (Ann. Chim. Phys. [4] **24**. 208.)

Is. Pierre und **Ed. Puchot**, Beobachtungen über die *Destillation von Flüssigkeitsgemengen*, deren Bestandtheile sich nicht mischen. Ausführliche Mittheilung früher bekannt gemachter Thatsachen. (Ann. Chim. Phys. [4] **26**. 145; C.-Bl. 1871. 708; 1872. 245.)

De Coppet, Untersuchungen über die *Erstarrungstemperatur der Salzlösungen* (Forts. von C.-Bl. 1872. 97.). Chemische Constitutionen einiger Salzlösungen nach den Versuchen über die Erstarrung und das Dichtigkeitsmaximum derselben. Erniedrigung des Erstarrungspunktes von Lösungen, welche zwei Salze enthalten. Chemische Constitution der Salzlösungen nach den Versuchen über die Spannung ihrer Dämpfe. (Ann. Chim. Phys. [4] **25**. 502; **26**. 98.)

De Coppet, Ueber die *Krystallisationstemperatur einer gesättigten Glaubersalzlösung.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. F.] 17. 146.)

Al. Handl, Ueber den Zustand *gesättigter und übersättigter Lösungen.* Die Löslichkeitsgrenze eines Körpers in einer Flüssigkeit ist nicht durch eine specifische Capacität derselben, sondern dadurch bedingt, dass, ähnlich wie in einem mit Dampf gesättigten Raume, ein Gleichgewichtszustand zwischen den fortwährend neu aufgelösten und wieder auskrystallisirenden Mengen des gelösten Körpers eintritt. Dasselbe findet bei der Sättigung einer Flüssigkeit mit einem absorbirten Gase Statt. In Uebereinstimmung mit dieser Ansicht tritt Uebersättigung immer nur nach einer Verminderung der Löslichkeit auf und wird das Fehlen einer Löslichkeitsgrenze bei Colloidsubstanzen erklärt. (Wien. Akad. Anz. 1872. 125.)

3. Anorganische Chemie.

A. W. Wright, Ueber die Einwirkung von *Ozon auf vulkanisirtes Kautschuk.* Es ist bekannt, dass vulkanisirtes Kautschuk von Ozon angegriffen wird. Vf. hat durch directe Versuche gefunden, dass dabei schweflige Säure und Schwefelsäure entsteht. Hieraus erwächst ein Uebelstand beim Gebrauche der Holtz'schen Maschine. Da sich nämlich hierbei reichlich Ozon bildet, so bedecken sich die Kautschukisolatoren mit einem feuchten Ueberzuge in Folge der Absorption von atmosphärischer Feuchtigkeit durch die auf der Oberfläche entstandene Schwefelsäure, und die Wirkung der Maschine nimmt ab oder hört ganz auf. Vf. hat versucht, diesen Uebelstand durch Bestreuen der Isolatoren mit gepulverter Magnesia zu beseitigen. (Sill. Amer. Journ. [3] 4. 29.)

v. Schrötter giebt eine nachträgliche Mittheilung zu dem von ihm angegebenen Verfahren der *Gewinnung des Tellurs* aus der Tellurschliche von Nagyág (C.-Bl. 1872. 434). Dieselbe bezieht sich auf eine Verbesserung der dort angegebenen Methode, das Gold von dem Tellur zu trennen. Statt nämlich das Gold durch Eisenvitriol zu fällen, geschieht dies weit vortheilhafter mittels eines in die kochende, gehörig verdünnte und nicht viel freie Salzsäure enthaltende Flüssigkeit getauchten Bleistreifens. Die Trennung ist eine vollständige, und da ohnedies Blei in der Lösung vorhanden ist, so werden die weiteren Manipulationen in keiner Weise durch dieses Verfahren gestört. (Wien. Akad. Anz. 1872. 135.)

Emil Zettnow, Darstellung *reiner Chlorwasserstoffsäure aus unreiner rauchender Salzsäure.* Nachdem Bettendorff in dem Zinnchlorür ein vorzügliches Mittel zur völligen Abscheidung des Arsens aus rauchender Salzsäure gegeben, ist die Darstellung reiner Chlorwasserstoffsäure aus der käuflichen unreinen eine leichte Operation und man verfährt zu dem Zwecke folgendermaassen: die rohe Salzs. von 1,16 sp. Gew., welche von Eisen frei sein muss, wird, um etwaige schweflige Säure zu oxydiren, mit etwas Chlorwasser oder einer wässrigen Auflösung von Chlorkalk versetzt, bis eine Probe der Säure nach dem Verdünnen mit Wasser Jodkaliumkleisterpapier bläut oder eine Auflösung von Jodkalium gelb färbt; alsdann fügt man auf 10—12 Kilogrm. der Säure 50,0 Grm. käufliches Zinnsalz hinzu, schüttelt um und stellt, wenn es angeht, die Flasche mit der Säure an einen 35 bis 40° C. warmen Ort. Bei dieser Temperatur geht die Abscheidung des Arsens und die Klärung der Säure in etwa 24 Stunden vor sich, während bei gewöhnlicher Temperatur zu derselben 3 bis 4 Tage erforderlich sind. Unterwirft man hierauf die Säure nach Hinzufügung von etwas Kochsalz und einer Prise scharfkörnigen Sandes, um ein gleichmässiges Sieden zu erzielen, der Destillation, so erhält man reine Chlorwasserstoffsäure. (Pogg. Ann. 146. 318.)

R. v. Schrötter, Ueber das Verhalten von *Jod und Schwefel gegen Quecksilber.* Im Jan. des l. J. richtete G. G. Stokes in Cambridge ein Schreiben an den Vf., in welchem er auf die schon am Ende des vorigen Jahrhunderts von einigen holländischen Gelehrten entdeckte schützende Wirkung des Schwefels auf Pflanzen, die der Einwirkung von Quecksilberdämpfen ausgesetzt waren, aufmerksam macht. Er spricht die Vermuthung aus, dass vielleicht durch eine geeignete Anwendung von Schwefel der schädliche Einfluss des Quecksilbers auf die Arbeiter in den Quecksilberwerken, wie in Idria, wenn auch nicht ganz beseitigt, so doch wesentlich gemildert werden könnte, und macht Vorschläge in dieser Richtung. Der Verfasser wurde durch diese Mittheilungen veranlasst, zu untersuchen, wie sich Schwefel im Vacuum des Barometers verhält, und fand, dass sich schon nach wenigen Tagen der am Ende der Quecksilbersäule befindliche Theil der Röhre mit schwarzem Quecksilbermohr und, was merkwürdig genug ist, der noch höhere Theil derselben mit Zinnober bedeckte. Dasselbe geschieht auch in einer mit Luft gefüllten Röhre, jedoch in beiden Fällen nur unter Einwirkung des Lichtes. Im dunklen Raume bildet sich nur Mohr, aber kein Zinnober. Als diese und einige andere Versuche, deren Erwähnung hier keinen Platz finden kann, angestellt waren, wurde die wichtige und interessante Arbeit von Merget „über die Diffusion der Quecksilberdämpfe" (C.-Bl. 1872. 1. 154. 276. 444) bekannt, was den Vf. aber bei der Wichtigkeit des Gegenstandes nicht abhalten konnte, die obigen Mittheilungen der Akademie vorzulegen. — Später hat Vf. auch noch untersucht, wie sich Jod beim Verdunsten gegen Quecksilber und Schwefel verhält, und gefunden, dass, wenn man Jod, Schwefel und Quecksilber in abgesonderten Schalen unter eine Glasglocke

bringt, sehr bald der Schwefel sich dunkel färbt und auf dem Quecksilber sich rothes Quecksilberjodid absetzt. Wendet man aber statt des freien Jodes, um die Verdunstung desselben zu verlangsamen, eine mit Jod gesättigte Lösung von Jodkalium in Wasser an, so tritt die auffallende Erscheinung ein, dass der Schwefel ganz unverändert bleibt, während sich das Quecksilber schon nach wenigen Minuten mit einer dunklen Schichte, die nach und nach roth wird, zu decken beginnt. Die Jodkaliumlösung giebt endlich alles in ihr gelöste Jod ab, so dass sie fast farblos erscheint. Da, wenn unter der Glocke nur Quecksilber und Schwefel sich befindet, dieser sehr bald eine braune, zuletzt fast schwarze Farbe annimmt, folgt aus diesem Versuche, dass bei gleichzeitiger Gegenwart des Jodes dieses alle Quecksilberdämpfe in Beschlag nimmt und sich als Quecksilberjodid auf dem Quecksilber ablagert, in diesem Falle also nur Joddämpfe in der Atmosphäre unter der Glocke vorhanden sind. (Wien. Akad. Anz. 1872. 121.)

Dumas, Ueber die *Verbrennung des Kohlenstoffes* in Sauerstoff. (Ann. Chim. Phys. [4] 25. 94; C.-Bl. 1872. 100.)

Tommasi, Ueber ein *neues Lösungsmittel für Jodblei* und dessen Anwendung in der Pharmacie. Setzt man zu einer Lösung von essigs. Blei, die mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert ist, eine gemischte Lösung von Jodkalium und kohlens. Natron, so entweicht Kohlensäure und der dabei entstehende gelbe Niederschlag von Jodblei löst sich sofort wieder auf. Lässt man die Flüssigkeit stehen, so scheiden sich aus ihr nach einiger Zeit schöne goldgelbe Krystallblättchen aus. Hiernach besitzt eine Lösung von essigsaurem Natron die Fähigkeit, Jodblei aufzulösen und zwar in ziemlich beträchtlicher Menge. Man kann dieses Verhalten zur Darstellung von krystallisirtem Jodblei benutzen. Zu diesem Zwecke erbitzt man 160 Grm. essigs. Natron mit 100 Grm. destillirtem Wasser und einigen Tropfen Essigsäure bis zum Sieden und fügt 8 Grm. in wenig Wasser vertheiltes frisch gefälltes Jodblei hinzu. Wenn das letztere vollständig gelöst ist, lässt man erkalten und dann verdünnt man die Lösung mit Wasser, bis das Jodür vollständig abgeschieden ist. Um zu erkennen, ob Jodblei mit chroms. Blei verfälscht ist, erhitzt man 0,5 Grm. Jodür 15 Min. lang mit 50 C.-C. der Lösung von essigs. Natron. Ist das Jodür rein, so muss es sich vollständig lösen, im anderen Falle bleibt chroms. Blei ungelöst. Glycerin für sich löst Jodblei nicht, vermag aber nach Zusatz von essigs. Natron beträchtliche Mengen davon aufzulösen. (Journ. Pharm. Chim. [4] 15. 349; Ann. Chim. Phys. [4] 25. 168.)

Ueber das Verhalten der übrigen Acetate zu Jodblei giebt Vf. noch ausführliche Mittheilungen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. F.] 17. 337; C.-Bl. 1872. 100.)

J. S. Stas, Untersuchungen über den *physikalischen Zustand und die Löslichkeitsverhältnisse des Chlor- und Bromsilbers.* (Ann. Chim. Phys. [4] 25. 22; C.-Bl. 1871. 710.)

4. Organische Chemie.

A. Belohoubek hat gefunden, dass, entgegen der allgemeinen Annahme, reiner *Methylalkohol* bei Behandlung mit Chlorkalk kein *Chloroform* liefert. Man hat mitunter selbst die Darstellung des Chloroforms in grossem Maassstabe auf die angeführte Umwandlung des Holzgeistes gründen wollen. Es zeigt sich nun, dass man aus käuflichem Holzgeiste nur deshalb Chloroform gewinnen konnte, weil dieser Körper immer stark verunreinigt ist, während das reine Product gar nicht Chloroform zu bilden vermag. Auch Methyloxalat u. Essigsäure geben bei Behandlung mit wässerigem Chlorkalk kein Chloroform. (Wien. Akad.-Anz. 1872. 133.)

Hlasiwetz kündigt durch die nachstehende vorläufige Mittheilung eine grössere Arbeit über eine Anzahl von Verbindungen an, welche aus der *Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak auf verschiedene Amide, Aldehyde und Alkohole hervorgehen*, worüber in seinem Laboratorium bereits zahlreiche Versuche gemacht werden. In Gemeinschaft mit **J. Kachler** hat er dasjenige Product aus Schwefelkohlenstoff und *Ammoniak* bereits studirt, welches sich bildet, wenn blos die beiden Substanzen bei Gegenwart eines dritten Körpers, der bei der Reaction nur eine fermentartige Wirkung äussert, aufeinander einwirken. Dadurch entsteht eine, in sehr schönen grossen, fast farblosen Krystallen auftretende, übrigens sehr zersetzliche Verbindung von der Formel $C_2H_{10}N_4S_3$ (*A*) nach der Gleichung $4NH_3 + 2CS_2 = C_2H_{10}N_4S_3 + H_2S$. Unter dem Einflusse schwacher Oxydationsmittel (am besten von Eisenchlorid) setzt sich diese Verbindung, welche als das NH_4-Salz von $C_2H_2N_2S_3$ zu betrachten ist, und dem auch mehrere andere Metallsalze entsprechen, in folgender Weise um:

$$2(C_2H_{10}N_4S_3) + Fe_2Cl_6 = C_2H_4N_2S_4 + 2(NH_4CNS) + 2(NH_4Cl) + Fe_2Cl_4.$$

$C_2H_4N_2S_4$ (*B*) ist ein, in schönen glänzenden Schuppen krystallisirter, in kaltem Wasser fast unlöslicher Körper, welcher von kochendem Wasser glatt in Schwefelkohlenstoff, Schwefelcyanammonium und freien Schwefel zersetzt wird. — Ueberraschend schnell und einfach entsteht ein der ersten Verbindung correspondirendes *Anilinderivat* beim Vermischen von Anilin mit Schwefelkohlenstoff und Ammoniak in prächtigen prismatischen Krystallen = $C_{14}H_{18}N_4S_3$ (*C*). Diese jedoch lassen sich nur zum Theil aus absolutem Alkohol unzersetzt

umkrystallisiren. Kocht man sie mit Wasser, so zerfallen sie schnell und man erhält die schönen benzoëartigen Blätter des mit C_6H_5 substituirten Schwefelharnstoffes, die Hofmann unter dem Namen *Sulphocarbanilid* beschrieben hat.

$$\underbrace{C_{14}H_{18}N_4S_3}_{C} = \underbrace{C_{13}H_{12}N_2S}_{\text{Sulphocarbanilid.}} + CS_2 + 2NH_3$$

Man wird die ersteren Verbindungen als Abkömmlinge der Sulphocarbaminsäure ansprechen können. Auch lassen sie sich mit dem Biuret vergleichen und das Carbothialdin mag leicht eine ähnliche Verbindung sein.

NH_2	$NH.NH_4$	NH_2	$NH.NH_3.C_6H_5$	$NH.CH_3$
|	|	|	|	|
CO	CS	CS	CS	CS
|	|	|	|	|
NH	S	S_2	S	CH_2
|	|	|	|	|
CO	CS	CS	CS	CS
|	|	|	|	|
NH_2	$NH.NH_4$	NH_2	$NH.NH_3.C_6H_5$	$NH.CH_3$
Biuret	*A*	*B*	*C*	Carbothialdin (?)

Von den vielen Verbindungen, die so mit aromatischen Aldehyden und Amiden entstehen können, sei hier nur noch besonders der Derivate des Bittermandelöles (des Schwefelcyanbenzols von Quadrat), des Hydrobenzamids und der Hydramide überhaupt gedacht, welche sämmtlich sehr gut krystallisiren u. mit deren näherer Untersuchung **E. v. Sommaruga** schon seit längerer Zeit beschäftigt ist. Er ist bereits im Besitze zahlreicher neuer Thatsachen, die mehrere theoretisch-interessante Beziehungen zu erschliessen versprechen und wünscht durch diese Notiz gleichfalls sich die Fortsetzung und den Abschluss seiner Arbeit zu sichern, die er nur auf kurze Zeit zu unterbrechen genöthigt ist. (Wien. Akad.-Anz. 1872. 119.)

C. Schorlemmer, Die *Chemie der Kohlenwasserstoffe.* Ein Vortrag, gehalten in der chemischen Gesellschaft zu London. (Journ. Chem. Soc. [2] **10.** 425; vergl. C.-Bl. 1871. 1 und 388.)

Ad. Wurtz, Untersuchungen über *aromatische Verbindungen.* Umwandlung von Benzol in Phenol, von Toluol in Kresol, von Xylol in Xylenol durch Behandlung der Kohlenwasserstoffe mit Schwefelsäure und Zersetzung der entstandenen Sulphosäuren mittels Kali. Zusammenstellung bekannter Thatsachen. Vergl. C.-Bl. 1868. 769 und 771; 1870. 371. (Ann. Chim. Phys. [4] 25. 108.)

L. v. Barth berichtet über die Producte der Einwirkung von *schmelzendem Kali auf Benzoësäure.* Das interessanteste Resultat dieser Reaction ist die Bildung von Paraoxybenzoësäure in ziemlich beträchtlicher Menge, die in diesem Falle durch einfache Oxydation entsteht. Daneben findet man in geringer Menge eine Säure $C_{14}H_{12}O_7$, die ihrem Sauerstoffgehalte nach in der Mitte zwischen Paraoxybenzoësäure und Protocatechusäure steht, und endlich in beträchtlichen Quantitäten amorphe Condensationsproducte, sauerstoffärmer als die Benzoësäure, welche beweisen, dass neben der Oxydation auch Reduction statt hat. (Wien. Akad.-Anz. 1872. 119.)

Rud. Kölle hat die *Sulphoparaoxybenzoësäure* rein dargestellt und diese, sowie mehrere Salze derselben untersucht. Er constatirt, dass sich bei der Darstellung derselben aus Paraoxybenzoësäure und wasserfreier Schwefelsäure keine isomere Sulphosäure bildet, und dass das reine Kalisalz derselben, mit überschüssigem Kali verschmolzen, nur Protocatechusäure liefert. (Wien. Akad.-Anz. 1872. 119.)

L. v. Barth und **C. Senhofer,** Ueber einige *Derivate der Dioxybenzoësäure.* Durch Behandeln der Säure mit conc. Schwefels. und Wasser wird ein grüner, nach dem Reinigen goldgelb werdender krystallisirter Körper erhalten, der durch Wasserverlust aus 2 Mol. der ursprünglichen Verbindung entsteht, die Formel $C_{14}H_8O_6$ besitzt und kein Benzoë-, sondern ein Anthracenderivat, dessen Bildung also analog der Bildung von Rufigallussäure erfolgt. Er muss als ein Tetraoxyanthrachinon angesprochen werden. Die Vff. nennen ihn *Anthrachryson.* Ueber Zinkstaub destillirt, liefert er Anthracen, das leicht an seinen charakteristischen Eigenschaften erkannt wurde. Durch Vermischen von kalten, verdünnten, wässerigen Lösungen von Dioxybenzoësäure und Brom (1 Mol. Säure, 1 Mol. Brom) wurde ferner eine Monobrom-Dioxybenzoësäure erhalten, die in langen Nadeln krystallisirt und deren Formel durch die Analyse einiger Salze controlirt wurde. Beim Erhitzen mit Kalihydrat liefert sie Gallussäure. An diese Thatsache knüpfen die Vff. noch einige Bemerkungen über die Constitution der Dioxybenzoës. sowohl, als auch der Gallussäure. Beim Einschliessen von Dioxybenzoësäure-Aethyl mit Jodäthyl und Kali in zugeschmolzenen Röhren u. Erhitzen auf 130°, erhielten sie ferner diäthyldioxybenzoës. Aethyl als einen öligen Körper,

der mit Kalilauge gekocht, die freie Diäthyldioxybenzoësäure als eine in nadelförmigen Prismen krystallisirte Substanz ergab. Endlich erwähnen sie noch einige Versuche, die allerdings nicht von dem gewünschten Erfolge begleitet waren, aus der Dioxybenzoësäure das entsprechende Dihydroxylbenzol zu erhalten. (Wien. Akad.-Anz. 1872. 118.)

C. Senhofer hat durch Behandeln von *Toluol* mit Vitriolöl und wasserfreier Phosphorsäure unter erhöhtem Drucke eine bisher unbekannte *Toluol-Disulphosäure* dargestellt und mehrere Salze derselben beschrieben. Beim Schmelzen mit Kali liefert dieselbe einen dem Orcin isomeren Körper, das Isorcin, dem Orcin sehr ähnlich, doch in vielen Reactionen davon abweichend. Beim Schmelzen der Kalisalze der Disulphosäure mit ameisensaurem Natron wurde eine neue, der Xylidinsäure sehr ähnliche und damit isomere Säure, die Isoxylidinsäure erhalten, deren Formel durch die Analyse von Salzen bestätigt wurde. (Wien. Akad.-Anz. 1872. 119.)

Berthelot, Ueber die *Camphersäure.* Die Camphersäure entsteht zugleich mit dem Campholalkohol (Borneocampher) durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kali auf gewöhnlichen Campher; beide Körper sind complementär, d. h. 1 Mol. H_2O_2 giebt an einen Theil des Camphers seinen Wasserstoff, um damit Campholalkohol zu bilden, und an einen anderen Theil seinen Sauerstoff, woraus Camphersäure entsteht Letztere ist daher ein nothwendiges Product der Reaction und ihre Formel würde $C_{20}H_{16}O_4$ oder eine Polymere davon sein. Vf. hält jene Formel für die einfachste, aber trotzdem für zweifelhaft, da die Reinigung der Camphersäure und ihrer Salze grosse Schwierigkeiten bereitet Neuerlich hat Wheeler (C.-Bl. 1868. 248) Versuche publicirt. (Bullet. Soc. Chim. Par. [N. F.] **17.** 390.)

Horsin-Déon, Ueber das *sechsbasische Kalksaccharat.* Wenn man das dreibasische Kalksaccharat mit Alkohol behandelt, so erhält man das Saccharat mit 6 Aeq. Kalk durch Elimination der Hälfte des Zuckers, ganz analog wie durch Behandlung des einbasischen Saccharates mit Alkohol das zweibasische entsteht. Das einbasische und dreibasische Saccharat enthalten Wasser, während das zweibasische und sechsbasische wasserfrei sind Man hat daher zwei vollkommen analoge Reactionen:

$$C_{12}H_{11}O_{11}6CaO \text{ derivirend von } 2(C_{12}H_{11}O_{11}3\,CaO + Aq)$$
$$C_{12}H_{11}O_{11}2CaO \text{ derivirend von } 2(C_{12}H_{11}O_{11}CaO + Aq).$$

Wenn man das sechsbasische Saccharat mit 2 Aeq. Zucker verbindet, so erhält man das zweibasische Saccharat, ebenso wie man durch Hinzufügung von 2 Aeq. Zucker zum dreibasischen Saccharat das einbasische erhält. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. F.] **17.** 155.)

B. Carles, Ueber einige *Verbindungen der Vanillasäure.* Der Name „Vanillasäure" wurde von Stokkebye (Wittstein's Vrtljhrschr. **13.** 481) den Krystallen ertheilt, mit denen die Vanillaschoten sich zu bedecken pflegen. Vf. hat dieselben bereits früher untersucht u. dafür die Formel $C_{16}H_8O_6$ aufgestellt (C.-Bl. 1871. 515). Jetzt beschreibt er eine Reihe von Salzen: *Bleisalz,* $C_{16}H_7PbO_6$, weisser, in heissem Wasser löslicher Niederschlag, der beim Abkühlen in Form irisirender Schuppen auskrystallisirt. *Magnesiumsalz,* $C_{16}H_7MgO_6$, farblose, geruchlose, in kaltem Wasser wenig lösliche, in Alkohol und Aether unlösliche Krystalle. *Zinksalz,* $C_{16}H_7ZnO_6$, weisser krystallinischer, in heissem Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag, daraus beim Abkühlen krystallisirend. Die *Alkalisalze* schwärzen sich sehr rasch an der Luft und auch durch Abdampfen ihrer farblosen Lösung im Vacuum erhält man schliesslich nur eine schwärzliche, undeutlich krystallinische Masse. *Monojodvanillasäure,* $C_{16}H_7JO_6$, weisse Krystalle, in kaltem Alkohol und Aether wenig löslich, bei 175° schmelzend, unzersetzt sublimirbar, von schwachem Geruche. *Dijodvanillasäure,* $C_{16}H_7J_2O_6$, ebenfalls farblose, perlmutterglänzende, in heissem Wasser wenig lösliche, in kaltem Chloroform unlösliche, in warmem Alkohol und Aether lösliche Krystalle. *Bromvanillasäure,* $C_{16}H_7BrO_6$, perlmutterglänzende, gelbe, in kaltem Wasser wenig, in Alkohol, Aether und Chlor mehr lösliche Krystalle ohne Geruch, schmilzt bei 161° und ist unzersetzt sublimirbar. — Auch Chlorsubstitutionsproducte wurden dargestellt, konnten aber nicht krystallinisch erhalten werden. — *Oxyvanillasäure,* $C_{16}H_8O_8$, entsteht, wenn man die Vanillasäure mit schmelzendem Kali behandelt; sie bildet kleine prismatische, weisse, geruchlose, bei 169° schmelzende, unzersetzt sublimirbare, in siedendem Wasser sehr leicht, in kaltem dagegen sehr schwer lösliche, in Alkohol und Aether ebenfalls lösliche Krystalle, sättigt die Basen gut und giebt damit krystallisirbare Salze. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. F.] **17.** 12.)

H. Weidl, Ueber das *Nicotin.* Diese Basis hat Vf. durch Oxydation mit Salpeters. in eine Säure, die *Nicotinsäure,* $C_{10}H_8N_2O_3$, übergeführt, welche nach der Gleichung $C_{10}H_{14}N_2 + 6O = C_{10}H_8N_2O_3 + 3H_2O$ entsteht. Die Nicotinsäure, eine schöne und leicht krystallisirende farblose Substanz, geht nach Art der Amidosäuren eben sowohl mit Basen als mit anderen Säuren Verbindungen ein, von denen einige sich durch die Grösse und Schönheit ihrer Krystalle auszeichnen, welche **Ditscheiner** gemessen hat. Mit Kalk erhitzt, liefert sie Pyridin, C_5H_5N. Vf. beweist ferner, dass die Nicotinsäure identisch ist mit der von Huber in vorläufigen Notizen angekündigten, durch Oxydation des Nicotins mit Chroms.

erhaltenen „Carbopyridinsäure", $C_6H_5NO_3$, deren Formel Vf. widerlegt. Er giebt schliesslich einige vorläufige Andeutungen über die Structur des Nicotins und dieser Säure, und glaubt, dass das Nicotin aus dem Aldehyd der Pyroweinsäure in ähnlicher Weise darstellbar sein werde, wie das Aldehydin (mit Collidin isomer) aus dem Aldehyd der Crotonsäure dargestellt wurde.

$$\underbrace{2C_4H_6O}_{\text{Aldehyd d. Crotonsäure.}} + NH_3 = \underbrace{C_8H_{11}N}_{\text{Aldehydin}} + 2H_2O$$

$$\underbrace{2C_5H_8O_2}_{\text{Aldehyd d. Pyroweinsäure.}} + 2NH_3 = \underbrace{C_{10}H_{14}N_2}_{\text{Nicotin}} + 4H_2O$$

(Wien. Akad.-Anz. 1872. 115.)

Hlasiwetz und **J. Habermann**, Vorläufige Mittheilung über die Fortsetzung der *Untersuchung der Proteïnstoffe.* Ritthausen entdeckte vor einigen Jahren unter den Zersetzungsproducten des *Conglutins* eine neue stickstoffhaltige Säure, die er *Glutamminsäure* nannte und die ihrer empirischen Formel nach homolog mit der Asparaginsäure ist. Dieselbe Säure erhielt er aus Legumin und Kleber und nach der Constanz ihres Auftretens müsste die Glutamminsäure als ein mindestens ebenso charakteristisches Zersetzungsproduct betrachtet werden, wie das Tyrosin und Leucin. Daneben entstand stets Asparaginsäure. Die Glutamminsäure war indess bis dahin nur aus pflanzlichen Proteïnstoffen erhalten worden, und Dr. Kreusler wurde dadurch veranlasst, auch die Proteïnstoffe des Thierreiches auf ihre Zersetzbarkeit zu Glutamminsäure zu untersuchen. Kreusler's Untersuchung ergab ein ganz negatives Resultat. (C.-Bl. 1869. 637.) Die Glutamminsäure wurde aus den Proteïnstoffen des Thierreiches nicht erhalten, und es schien, dass man in dem Nichtauftreten derselben ein charakteristisches Merkmal für diese Stoffe gegenüber denen des Pflanzenreiches besitze. Die Vff. sind nun im Stande, nachzuweisen, dass die Glutamminsäure aus den thierischen Proteïnstoffen (sie haben bis jetzt Caseïn und Albumin in dieser Richtung untersucht) ebenso leicht, und zwar besonders beim Caseïn in sehr reichlicher Menge entsteht, wenn man die Zersetzung mit Salzsäure (statt mit Schwefelsäure) vornimmt und die Behandlung lange genug unterhält. Die Glutamminsäure tritt dann zunächst in der Form einer bisher noch nicht beschriebenen Verbindung mit Salzsäure auf, aus welcher sie leicht durch Umsetzung mit Silberoxyd gewonnen werden kann. Sie ist eine sehr schöne, ausgezeichnet krystallisirende Verbindung, deren hauptsächlichste Verhältnisse schon von Ritthausen vollkommen genau ermittelt sind. Sie geht durch Behandlung mit salpetriger Säure in die *Glutansäure*, $C_5H_8O_5$, eine der Homologen der Aepfelsäure, über, und diese liefert nach Dittmar (C.-Bl. 1872. 374) mit Jodwasserstoff die Desoxyglutansäure, $C_5H_8O_4$. Einen Unterschied der beiden Classen von Proteïnstoffen begründet die Glutamminsäure nicht. (Wien. Akad.-Anz. 1872. 114.)

Le Bel und **A. Müntz** beschreiben Versuche, die sie gemacht haben, um durch Behandlung von verschiedenen *Erdpechsorten* mit Aether, Alkohol, Chloroform u. Schwefelkohlenstoff die darin enthaltenen Schwefelwasserstoffe zu extrahiren. Aus dem Asphalt von Bächelbronn (Elsass) gewannen sie eine schwarze, bei 145° schmelzende Masse, welche in Alkohol und Aether unlöslich, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff dagegen löslich ist. Dieselbe ist nicht flüchtig und zersetzt sich in der Hitze. Die Vff. nennen dieselbe *Asphalten.* Ein ägyptisches Erdpech lieferte eine ähnliche Substanz, die sich von der vorigen indess durch ihre Zusammensetzung unterscheidet. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. F.] 17. 156.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

V. v. Lang, *Krystallographisch-optische Bestimmungen.* Die untersuchten Verbindungen sind nach der Formel $RCl + C_2H_4.PtCl_2$ zusammengesetzt, und zwar wurde das Kali-, Ammoniak-, Aethylamin-, Anilin-, Pyridin- und Lutidinsalz untersucht. Die drei ersten Verbindungen sind jedenfalls isomorph, vielleicht auch das Anilinsalz, welches wenigstens ebenfalls im monoklinen Systeme krystallisirt, das Pyridinsalz krystallisirt im rhombischen, das Lutidinsalz im triklinen Systeme. (Wien. Akad. Anz. 1872. 116.)

O. Völker hat ein neues von v. Zepharovich *Syngenit* genanntes Mineral aus Kalusz untersucht und seine Zusammensetzung der Formel $CaSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$ entsprechend gefunden. (Wien. Akad. Anz. 1872. 134.)

F. Kottal hat eine Analyse der vielbesprochenen schönen *Epidotkrystalle* aus dem Untersalzbachthale in Salzburg ausgeführt. (Wien. Akad. Anz. 1872. 134.)

H. Spirgatis, Ueber die *Identität des sogenannten unreifen Bernsteins mit dem Krantzit.* Vf. hat bereits vor einiger Zeit (C.-Bl. 1871. 454) darauf hingewiesen, dass der sogen. unreife Bernstein eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Krantzit zeige. Nachdem ihm

durch Prof. Berendt eine Quantität Krantzit zur Verfügung gestellt wurde, kann er in Folge einer näheren Untersuchung des letzteren jene Annahme bestätigen, insoweit annähernd gleiche physikalische und chemische Eigenschaften dazu berechtigen. Denn von absoluter Uebereinstimmung kann hier keine Rede sein. Selbst Bruchstücke, welche von ein und demselben Exemplar des einen oder anderen Minerals entnommen sind, differiren nicht unbeträchtlich bezüglich ihres spec. Gew., ihres Aschengehaltes, ihrer elementaren Zusammensetzung u. s. w., was ohne Zweifel daher kommt, dass diese Fossile Gemenge mehrerer Verbindungen sind und ungleich vertheilte Quantitäten von Verunreinigungen enthalten. Das dem Vf. vorliegende Exemplar Krantzit besass genau das Aussehen und die Consistenz des ostpreussischen Harzes. Auch sein Verhalten zu Lösungsmitteln, wie Weingeist, Aether, Terpentinöl, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Steinöl, Benzol, und zu Alkalien ist ganz dasselbe. Schwefels. verkohlt und löst ihn unter Braunfärbung wie den unreifen Bernstein. Sein spec. Gew. fand Vf. bei einem Versuche zu 0,9822, bei einem zweiten zu 0,9845; das des ostpreussischen Harzes schwankte von 0,9341 bis 1,0244. (Bergemann fand für den Krantzit ein spec. Gew. von 0,968.) Abweichend von Bergemann, der angiebt, dass der Krantzit bei 288° eine dünne Flüssigkeit bilde, begann der obige, wie der unreife Bernstein, erst über 300° zu schmelzen. Beim Erhitzen an der Luft verbrennen beide Fossile mit leuchtender, russender Flamme unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches. Den Aschengehalt fand Vf. in dem ostpreussischen Minerale von 0 bis 0,33 schwankend; im Krantzit vermochte er, wie Bergemann, keine Asche nachzuweisen, und eben so wenig Stickstoff, während der unreife Bernstein eine kleine, wohl zufällige Menge davon enthält. In beiden Harzen war keine Bernsteinsäure vorhanden und die Elementaranalyse ergab für drei Proben des ostpreussischen Harzes 86,02 C. und 10,93 H; 77,89 C und 10,13 H; 78,87 C und 10,15 H; für den Krantzit 80,07 C und 10,11 H; 78,43 C und 10,11 H; 79,27 C und 10,26 H. (Pogg. Ann. **146**. 303.)

Rush Emery, Zusammensetzung der in verschiedenen *Kohlensorten von Jowa* vorkommenden *Schwefelkiese*. (Sill. Amer. J. [3] **3**. 34.)

T. Sterry Hunt, Ueber *granitische Gesteine*. (Sill. Amer. J. [3] **3**. 115.)

E. S. Dana, Ueber die Zusammensetzung der *Labradoritgesteine* von Waterville (New Hampshire). Das Gestein besteht aus zwei verschiedenen Varietäten. Die eine ist dunkelgefärbt und ergiebt sich als ein Gemenge von triklinischem Feldspath, mikroskopischen Fragmenten eines Eisenerzes und etwa 5,94 p. c. Chyrsolit. Hitchcock schlägt für den Stein den Namen *Ossipyt* vor, abgeleitet von dem Namen eines Indianerstammes, welcher jene Gegenden früher bewohnte. — Die zweite Varietät des Gesteins besteht der Hauptsache nach aus grösseren, mitunter $1/_2$ Zoll langen spaltbaren Massen von Feldspath und Hornblende. Ausserdem findet sich darin ein titanhaltiges Eisenerz, kleine dunkelbraun gefärbte Glimmerstückchen und ein grünes Mineral, wahrscheinlich Epidot. (Sill. Amer. Journ. [3] **3**. 48.)

Th. Fuchs, *Geologische Studien in den Tertiärbildungen Süditaliens*, eine Beschreibung des Tertiärgebietes von Messina und desjenigen von Gerace in Calabrien. Vf. bespricht namentlich das sogen. „Terrain zancléen," jene eigenthümliche Ablagerung von Korallenkalk und weissem Mergel, welche Seguenza als selbstständiges, zwischen Miocän und Pliocän vermittelndes Formationsglied betrachtet. Der Vf. sucht den Nachweis zu liefern, dass dieses „Terrain zancléen" im Wesentlichen gleichartig mit der astischen Stufe sei und nur die gleichzeitige Tiefseebildung darstelle. Vf. weist ferner nach, dass das Miocängebirge von Messina durch einen schlierartigen Tegel in ganz ähnlicher Weise in zwei Theile getrennt werde, wie dies im Wiener Becken mit den Ablagerungen der Mediterranstufe der Fall ist, und dass auch die Vertheilung der Conchylien unter und über diesem schlierartigen Tegel vollständig mit derjenigen übereinzustimmen scheint, welche sich im Wiener Becken in den Schichten unter und über dem Schlier zeigt. (Wien. Akad. Anz. 1872. 114.)

B. Silliman, Geologische und mineralogische Notizen. Ueber einige *Bergwerkdistricte des Utah-Territoriums*. (Sill. Amer. J. [3] **3**. 195.)

Gorceix, Ueber die *Gase der Solfataren*. (Ann. Chim. Phys. [4] **25**. 559.)

S. de Luca, Zusammensetzung der *Gase aus den Fumarolen der Solfatara von Puzzuoli*. (Ann. Chim. Phys. [4] **26**. 289, C.-Bl. 1872 222.)

7. Analytische Chemie.

J. Nowak, Verwendbarkeit des *Chloroforms als Lösungs- und Trennungsmittel* für giftige Pflanzenstoffe bei forensischen Untersuchungen. In dieser Richtung ausgeführte Ausschüttelungsversuche lehrten, dass der alkalisch gemachten Lösung durch Chloroform rasch und vollständig schon in der Kälte entzogen werden: Strychnin, Chinin, Chinidin, Cinchonin, Caffeïn, Theobromin, Emetin, Atropin, Hyoscyamin, Aconitin, Veratrin, Physostigmin, Narkotin, Codeïn. Thebaïn, Nicotin und Coniin. Etwas langsamer wird Brucin, Colchicin und Papaverin, erst in der Wärme Sabadillin und in geringer Menge Narceïn aus

alkalischer Lösung aufgenommen. Pikrotoxin geht weit leichter aus sauerer als aus alkalischer Lösung ins Chloroform über. Morphin und Solanin wandern weder aus sauerer noch aus alkalischer Lösung ins Chloroform. Weitere Ausschüttelungsversuche zeigten, dass alle jene Substanzen, welche aus der wässrig alkalischen Flüssigkeit vom Chloroform aufgenommen werden, demselben durch mehrmaliges Schütteln mit saurem Wasser wieder entzogen werden können, während die fremdartigen fettigen und sonstigen Beimengungen im Chloroform zurückbleiben. Auf Grundlage dieser Erfahrungen wurde ein systematischer Gang zur Aufsuchung giftiger Pflanzenstoffe aufgestellt, dessen Brauchbarkeit durch praktische Versuche in der Weise erprobt wurde, dass gewogene Mengen verschiedener Gifte mit zweckmässig gewählten Leichentheilen vermengt und dann aufgesucht wurden. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse zeigten, dass in vielen Fällen die ganze Menge des den Leichentheilen zugesetzten Giftes, in den meisten der grösste Theil desselben wiedergefunden wurde. Die erhaltenen Resultate befriedigten aber insbesondere des hohen Grades von Reinheit wegen, welchen die aus Chloroform wiedergewonnenen Substanzen zeigten, so dass an denselben sofort die Identitätsreactionen vorgenommen werden konnten. (Wien. Akad. Anz. 1872. 126.)

Tilden, *Erkennung von Jod.* Wenn man eine Lösung von Jodkalium mit etwas Schwefels. oder Salzs. versetzt, dann ein wenig Stärkelösung hinzufügt und das Gemenge mit übermangans. Kali versetzt, so lässt sich in einer solchen Flüssigkeit noch $^1/_{1000000}$ Jod nachweisen. Die Chamäleonlösung hat eine Concentration von 1 : 1200—1400. (J. Pharm. Chim. [4] **15.** 306.)

J. A. Wanklyn, Ueber die *Werthprüfung der im Handel vorkommenden Jodsorten*. Man löst ein bestimmtes Gewicht des zu prüfenden Jods in wässriger Schwefligsäure und schlägt es dann, nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak, durch salpeters. Silberoxyd nieder. Um hierdurch aber zuverlässige Resultate zu erhalten, müssen verschiedene Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden. Das Abwägen des Jods muss in einem verschlossenen Glasröhrchen geschehen, wobei man sich überdies sehr zu beeilen hat. Nach Einbringen des Jods in die wässrige Schwefligsäure rührt man bis zum Auflösen desselben um und filtrirt, falls ein Rückstand bleibt, durch bedeckten Trichter in ein kleines Kölbchen. Hierauf setzt man zur Lösung eine hinreichende Menge kochendes destillirtes Wasser, fügt dann Ammoniak im Ueberschusse und hernach eine Lösung von salpeters. Silberoxyd hinzu. Das Jodsilber bildet einen gelben Niederschlag, während mit vorhandenes Chlorsilber in Lösung geht. Der Niederschlag wird durch Decantiren mit heissem Wasser gewaschen, auf einem Filter gesammelt, bei 11° getrocknet und vor dem Wägen geschmolzen. Hierbei muss man vermeiden, ihn in Berührung mit dem Kohlenstoffe des Filters zu erhitzen, weil sonst eine theilweise Reduction des Silbers erfolgen würde. Wenn daher das Silber trocken geworden ist, so legt man es auf ein Blatt Glanzpapier, löst den Niederschlag von Jodsilber mittels eines kleinen Platinspatels los, und kratzt das Filter sorgfältig ab. Es bleibt jedoch am unteren Theile des Filters immer noch etwas Jodsilber zurück; dieser Theil des Filters wird mit einer Schere ausgeschnitten und in einer kleinen Porcellanschale von ungefähr 12 Millimeter Durchmesser geglüht, deren Gewicht vorher genau bestimmt sein muss. Nachdem das Filter verbrannt und die Asche vollkommen weiss geworden ist, wird sämmtliches Jodsilber in dem Schälchen bis zum Schmelzen erhitzt. Man lässt erkalten und wägt; der Gewichtsüberschuss ergiebt die Menge des Jodsilbers, von welchem 100 Thle. 54 Thln. Jod entsprechen. Das Chlor bestimmt man in der ammoniakalischen Lösung durch Uebersättigung mit Salpetersäure Der Aschengehalt des käuflichen Jods wird bestimmt, indem man etwa 5 Grm. Jod in einem Porcellanschälchen verflüchtigt und den Rückstand wägt. Er besteht meist aus Kieselsäure, Thonerde und Spuren von Alkalichloriden. Der Wassergehalt kann bis 20 p. c. und sogar noch mehr betragen. Man bestimmt ihn gewöhnlich als Differenz, da sich die Feuchtigkeit durch Wärme nicht austreiben lässt, ohne dass sich gleichzeitig auch Jod verflüchtigt. Man kann das folgende Verfahren einschlagen, welches zwar nicht absolut genau, aber als Gegenprobe von Nutzen ist. Man wäge auf oben angegebene Weise 1 Grm. des zu prüfenden Jods ab, bringe dasselbe in ein enges, in Zehntel-Cubikcentimeter getheiltes Glasrohr, und giesse 20 C.-C. Schwefelkohlenstoff darüber; diese Flüssigkeit nimmt daher den Raum von 200 Theilstrichen ein. Hierauf schüttelt man das Rohr, bis alles Jod aufgelöst ist, indem man die Oeffnung mit dem Finger verschliesst. Dann lässt man das Rohr gut verkorkt 2—3 Stunden stehen. Das in der Probe enthaltene Wasser scheidet sich aus, und schwimmt auf dem Schwefelkohlenstoffe als schwach gelb gefärbte Schicht. Wenn diese den Raum zwischen zwei Theilstrichen des graduirten Rohres einnimmt, so beträgt ihr Volum einen Zehntel-Cubikcmtr., ihr Gewicht somit 0,1 Grm. Demnach enthält das geprüfte Jod, wenn zu dem Versuche genau 1 Grm. verwendet wurde, 10 p. c. Wasser. Eine Durchschnittsprobe von gutem käuflichem Jod enthält ungefähr: 88,61 Jod, 0,52 Chlor, 0,72 Aschenbestandtheile und 10,15 Wasser. Eine geringere Sorte dürfte dagegen enthalten: 76,21 Jod, 0,88 Chlor, 1,11 Aschenbestandtheile und 21,80 Wasser. (Pol. J. **205.** 57.)

Lepage, *Bestimmung von Bromkalium in Jodkalium.* Nachdem man sich überzeugt

hat, dass das zu untersuchende Jodür frei von Chlorür, Carbonat und Jodat ist, löst man 1 Grm. desselben in 30 Grm. Wasser. Dann bereitet man sich eine Lösung von 1 Grm. Quecksilberchlorid in 20 C.-C. Wasser und setzt letztere aus einer Bürette der Jodkaliumlösung hinzu, bis keine Trübung mehr entsteht. Es ist vortheilhaft, einen kleinen Ueberschuss des Fällungsmittels anzuwenden. Wenn das Jodür rein ist, so sind wenigstens 16 C.-C. erforderlich, um dieses Resultat herbeizuführen; im entgegengesetzten Falle bleibt umsomehr Quecksilberlösung übrig, je beträchtlicher der Bromgehalt des Salzes ist. (Bromkalium nämlich wird von Quecksilberchlorid nicht gefällt, da das Quecksilberbromid löslich ist.) Um das Brom in der überstehenden Flüssigkeit nachzuweisen, überlässt man dieselbe einige Zeit der Ruhe, decantirt auf ein Filter, dampft in einer kleinen Schale bis auf etwa 20 C.-C. ein, lässt erkalten, decantirt in ein Probirgläschen, setzt einige Tropfen Eisenchloridlösung hinzu und lässt sieden, bis sich keine Joddämpfe mehr entwickeln, was man leicht erkennt, wenn man von Zeit zu Zeit ein Stück Stärkepapier an die Mündung der Röhre hält. Hierauf filtrirt man die Flüssigkeit und setzt etwas Chlorwasser hinzu, wonach man in bekannter Weise das Brom erkennt. (Journ. Pharm. Chim. [4] **15.** 103.)

Hardy, Erkennung einer *Verfälschung des Wachses mit Talg.* Vf. hat das sp. Gew. des Rindstalges bestimmt und dasselbe gleich 0,8863 gefunden. Es wurde dann ein Gemisch aus Alkohol und Wasser hergestellt, innerhalb dessen der Rindstalg suspendirt blieb. Dasselbe zeigte im Alkoholometer 71—72°, welches den alkoholometrischen Tabellen nach einem spec. Gew. von 0,882—0,8857 entspricht. Das spec. Gew. des Wachses ist gleich 0,962—0,963; es schwebt demnach in einem Alkohol von 29°. Hiernach kann man die Verfälschung des Wachses bestimmen, wenn man in der genannten Weise das richtige Alkoholgemisch bereitet und dessen Dichte mittels des Aräometers bestimmt

Zeigt	der	Alkoholometer	29,00°,	so	enthält	das	Wachs	100	p. c.	Wachs.
„	„	„	39,63°	„	„	„	„	75	„	„
„	„	„	50,25°	„	„	„	„	50	„	„
„	„	„	60,87°	„	„	„	„	25	„	„
„	„	„	71,50°	„	„	„	„	0	„	

(Journ. Pharm. Chim. [4] **15.** 218.)

Charley Lea, Ueber eine zur *Bestimmung von Aethylalkohol im Methylalkohol* vorgeschlagene Methode. Diese Methode soll darin bestehen, dass man den zu untersuchenden Methylalkohol durch Erhitzen mit Oxals. und Schwefels. in Oxalsäure-Methyläther umwandelt und aus dem Schmelzpunkte desselben auf die Reinheit der Substanz schliesst. Vf. weist indess nach, dass diese Methode keine brauchbaren Resultate liefert. (Sill. Amer. Journ. [3] **3.** 365.)

8. Technische Chemie.

Ed. Siegwart, Beiträge zur *Glastechnik.* Nach einer geschichtlichen Einleitung über die Fabrication des Glases theilt Vf. Analysen verschiedener Glassorten mit. (Polyt. Journ. **205.** 39.)

Rud. Wagner, Ueber die *Gewinnung des Chilisalpeters und die Jodgewinnung in Taracupa*; nach Mittheilungen von **G. Langbein.** Als die Hauptlager des sogen. Chilisalpeters galten seit dem Beginn dieser Industrie in den peruanischen Salpeterdistricten die in den Cantonen La Noria, Jungay, Cocina und Argentina befindlichen Terrains, die ihren Ruf der Güte und Mächtigkeit des Caliche (des salpeterhaltigen Minerals) verdanken. In Folge dessen finden sich auf weniger denn einer Quadratmeile Bodenfläche folgende Etablissements, die sich zur Raffination des Salpeters sämmtlich der Versiedung durch Dampf theils in offenen Kochkesseln, theils in geschlossenen Apparaten unter Dampfdruck bedienen, ihrer täglichen Production nach geordnet:

	Salpeter.
Oficina „La Argentina“	1200 Ctr.
„ „La Noria“	900 „
„ „San Pedro“	800 „
„Maquina italiana“	800 „
Oficina „San Antonio“	450 „
„ „La Peruana“	400 „
„ „San Carlos“	400 „
„ „Sacraments“	400 „
„ „Granadinos“	300 „
„ „Santa Isabel“	300 „
„ „La China“	200 „

Ausser diesen sind noch ca. 12 kleine Officinen in Betrieb, in denen die Gewinnung des Salpeters durch Versieden des Rohmaterials über freiem Feuer bewerkstelligt wird. Ueber d. Lage dieses Complexes theilt L. mit, dass die Distanz der dem Hafen Iquique am nächsten gelegenen Oficina La Noria 30 engl. Meilen (ca 11 spanische Leguas), die Höhe des fast im Herzens dieses Complexes belegenen Etablissements San Pedro 3054,1 engl Fuss = 931,12 Mtr. über dem Meeresspiegel beträgt. Sechs Leguas weiter nördlich der Noria treffen wir die unter dem Namen Las Officinas de la Pena bekannten Salpetersiedereien, in deren Terrenos sich zwar das Mineral in ziemlich grosser Menge, jedoch weniger rein, als in La Noria vorfindet und auf 24 Leguas nördlicher Entfernung von letztgenanntem Platze einen anderen Officinen-Complex Las

Oficinas del Norte, wo sich der Caliche mit wenigen Ausnahmen durch besondere Güte auszeichnet, aber sich nur spärlich vorfindet. In W.'s. Jahresberichte der chem. Technologie (pro 1869) wird die bei La Noria vorkommende Salpetermasse auf 1300 Mill. Ctr. geschätzt. Die Richtigkeit dieser Angabe bezweifelt L., da in diesen wasserlosen Pampas, von denen die eine der anderen fast gänzlich gleicht, ganz unmöglich ist, eine nur annähernd richtige Berechnung oder Taxation des im Schoosse der Erde verborgenen Materials aufzustellen, einmal, wegen der Ungleichartigkeit des Terrenos (hier — ein Stück Land mit einer 12' dicken Schicht des salpeterhaltigen Minerals und dort — auf wenige Schritte Entfernung vom ersten, gänzliches Aufhören desselben) andererseits wegen der Schwierigkeit, das ausgearbeitete Terrain zu übersehen und zu berechnen — Langbein wendet sich sodann zu den ca. 4 Leguas weiter südlich gelegenen Salpeter-Districten, die unter dem Namen Nueva Soledad zusammengefasst und erst vor wenigen Jahren entdeckt worden sind. Obgleich bis jetzt nur eine einzige unbedeutende Oficina die Salpeterfabrication betreibt, so möchte L. doch diesen Districten eine grössere Zukunft prognosticiren, als denen der Noria, Cocina u. s. w., da die Quantitäten des sich in diesen vorfindenden Materiales in keinem Vergleiche zu denen der Nueva Soledad stehen. Die sich über eine kolossale Bodenfläche erstreckenden Salpeterterrains enthalten fast durchgängig eine sehr dicke Schicht des salpeterhaltigen Minerals und zwar von meistens vorzüglicher Güte, wie die vielen, an den verschiedensten Stellen ausgegrabenen, zur Prüfung vorliegenden Muster beweisen. Am 28. Juli 1871 ist die von den Gebr. Montero vom Hafen Iquique nach den Salpeteretablissements der Cantone Noria, Cocina und Argentina zu erbauende Eisenbahn vorläufig bis zur ersten Oficina La Noria dem Betrieb übergeben worden. Die Transportkosten für den Cntr. Salpeter stellen sich jedoch per Bahn um nichts billiger als per Maulthier. L. schliesst seine Mittheilungen mit einigen Analysen des salpeterhaltigen Minerals, in denen nur auf die Gehalte an Natronnitrat und Chlornatrium als die beiden für die Salpeterindustrie hauptsächlichsten Factoren Rücksicht genommen ist, sowie mit einigen Resultaten über den Jodgehalt der Mutterlaugen. Der in allen Salpeterdistricten sich vorfindende Caliche lässt sich seinen physikalischen Eigenschaften nach in folgende 6 Classen ordnen, von denen charakteristische Stücke folgende Zahlen für NaO,NO_5 und NaCl ergaben: I. Reiner gelber Caliche, hart und kleinkrystallinisch; II. Reiner gelber Caliche, weich und porös, grosskrystallinisch; III. Gelber Caliche mit braunen Adern durchzogen, hart; IV. Weisser Caliche, hart und kleinkrystallinisch; V. Weisser Caliche, porös und grosskrystallinisch: VI. Brauner Caliche, schmutzig, porös und grosskrystallinisch.

	NaO,NO_5	NaCl
I.	77,90	12,90
II.	65,70	28,12
III.	64,73	32,02
IV.	60,50	14,30
V.	68,03	28,12
VI.	36,80	20,70.

In 1 Liter Mutterlauge wurde gefunden:

Mutterlauge der Oficina	„La Noria“	4,80 Grm. Jod.
„ „ „	„San Pedro“	2,75 „ „
„ „ „	„San Antonio“	2,30 „ „
„ „ „	„Argentina“	3,90 „ „
„ „ „	„Peruana“	4,55 „ „

Die Jodfabrication in La Noria, wo dieselbe nur allein betrieben wurde, hat jetzt gänzlich aufgehört und wird nur durch L. in den Officinen des Hauses J. Gildemeister und Co. nach anderer Methode als der von Thiercelin vorgeschlagenen (auf der Anwendung der schwefligen Säure beruhend) ausgeführt, da diese das Jodnatrium, dessen Menge oftmals die des jodsauren Natrons in den Mutterlaugen übersteigt, unberücksichtigt lässt. (D. Industrie-Ztg. 1872. 163.)

Le Chatelier, Notiz über die Theorie der *Umwandlung des Roheisens in Schmiedeeisen und Stahl.* Vf. theilt mehrere ältere Aufsätze von **Chevreul** aus den Jahren 1820, 1820 und 1833 mit, welche darthun sollen, dass dieser Chemiker zuerst eine genaue Erklärung der beim Puddeln stattfindenden Vorgänge gegeben hat. (Ann. Chim. Phys. [4] **26**. 75.)

O. Völker hat einen in einem Coakshochofen *künstlich entstandenen* wohlkrystallisirten *Magneteisenstein* analysirt und eine Zusammensetzung gefunden, welche der Formel $Fe_{11}O_{12}$ entspricht. (Wien. Akad. Anz. 1872. 134.)

Gobin, Ueber die *Anwendung des Dynamits zum Eissprengen.* (Ann. des mines, 1872. 1. 65; Pol. J. **205**. 68.)

Kleine Mittheilungen.

Zur Geschichte des Bessemerverfahrens, von PETER BARTHEL. Es ist schon so viel Wahres, mit Falschem gemischt, und auch absolut Falsches über das Bessemerverfahren und seine Geschichte veröffentlicht worden, dass es erwünscht sein dürfte, einmal etwas Authentisches über den Gegenstand zu bringen. Was Vf. in Nachstehendem giebt, ist aus BESSEMER's Munde selbst; zuverlässigere u. werthvollere Mittheilungen wird man daher wohl nicht haben können. B. erzählt:

Vor etwa 17 Jahren wurde meine Aufmerksamkeit auf Verbesserungen in der Eisenfabrication gelenkt, um ein besseres Material für Waffen herzustellen. Ich machte eine Reihe von Experimenten, die mich über 18 Monate beschäftigten; ich hatte indessen nur geringen Erfolg. Am Ende dieser Periode kam mir zum ersten Male die Idee, ob nicht Roheisen durch Einführung von Luft in die geschmolzene Masse schmiedbar gemacht werden könne. Indessen stellten sich der Ausführung dieses Gedankens viele Schwierigkeiten entgegen. Eine der hauptsächlichsten war die Erzeugung einer genügend hohen Temperatur, um das Roheisen längere Zeit im geschmolzenen Zustande zu erhalten; ich konnte Anfangs diese Temperaturhöhe mit allen bekannten Mitteln nicht erreichen, bis ich auf experimentalem Wege fand, dass die nöthige Temperatur ohne weitere Anwendung von Brennmaterial einfach durch Einleiten atmosphärischer Luft erhalten werden konnte, und zwar erhielt ich eine Temperatur, die viel höher war, als ich nöthig hatte. Nachdem ich mit meinem Theilhaber R. LONGEDON 6 bis 7 Monate experimentirt und 3000 bis 4000 Pfd. Sterl. verlaborirt hatte, nachdem ich mich ferner $2^1/_2$ Jahre fast ausschliesslich mit der Ausführung meiner Idee, ohne besonders günstige Resultate zu erzielen, beschäftigt hatte, wünschte ich auch einmal die Ansicht eines competenten Mannes über meine Arbeiten zu hören und ich lud deshalb E. RENNIE ein, meine Fabrik zu besichtigen. Er that es sehr gern und gab mir den Rath, meine ganze Sache vor das Publicum zu bringen. Ich selbst hatte keine Hüttenwerke, sondern befasste mich mit der Herstellung von Bronce. „Was auch Ihre praktischen Schwierigkeiten sein mögen", sagte mir RENNIE, „dieselben werden in dem Augenblicke überwunden werden, in dem sie Ihre wundervolle Erfindung einem praktischen Hüttenmanne vorlegen. Wir haben in 4 Tagen eine Versammlung der British Association, kommen Sie und theilen Sie der Gesellschaft Ihr Verfahren mit." Ich that dies und meine Mittheilungen erregten ein grosses Interesse. Das Resultat war, dass mich eine Menge von Eisenindustriellen besuchten und mich fragten, was ich zu thun gedenke. Der Plan, den ich ihnen vorlegte, war folgender: Ich theilte ganz Grossbritannien in 5 grosse Districte u. sagte, ich wünsche in jedem Districte einen Hüttenwerksbesitzer, der ein solches Interesse für die erfolgreiche Ausführung meiner Erfindung hat, dass er sich verpflichtet, nur in meinem Interesse, niemals gegen dasselbe zu handeln. Ich dagegen verpflichtete mich, demjenigen Hüttenbesitzer, welcher meine Erfindung in einem der 5 Districte zuerst zur Ausführung bringt, meine Erfindung gegen Bezahlung einer Licenz zu überlassen, und zwar soll er mir die Licenz nur ein Jahr lang bezahlen, die übrigen 13 Jahre der Patentdauer sind abgabenfrei. War meine Erfindung durchführbar, so bot dieser Vorschlag den betreffenden Eisenwerkbesitzern grosse Vortheile. Es fanden sich denn auch 5 Leute, die meine Vorschläge annahmen. Zwei davon zahlten mir jeder 10000 Pfd. Sterl. Die sämmtlichen Licenzen, welche ich binnen 3 Wochen, nachdem ich meinen Vortrag in der genannten Gesellschaft gehalten hatte, baar bezahlt erhielt, betrugen 26500 Pfd. Sterl. Sobald dies bekannt wurde, entstand ein grosser Federkrieg. Viele Leute bestritten die Möglichkeit, eine höhere Temperatur ohne Mehraufwand von Brennmaterial zu erhalten, vollständig. Es wurden auch auf vielen Eisenhütten Versuche nach meinem Verfahren, wie es in der Patentbeschreibung erklärt war, gemacht, aber alle Versuche fielen schlecht aus, so dass die Anfangs sehr grossen Erwartungen einer sehr kühlen Nüchternheit Platz machten. Jeder behauptete, das Ding könne nicht gehen. Ich selbst fand auch praktische Schwierigkeiten, anstatt aber die vielen Einwürfe in der Presse zu beantworten, machte ich mich vielmehr daran, diese Schwierigkeiten zu heben. Ich machte $2^1/_2$ Jahre lang Versuche in grossem Maassstabe, die mich 16000 Pfd. Sterl. kosteten. Am Ende dieser Periode fand ich die Ursache der Schwierigkeiten und es gelang mir auch bald, Stahl nach meinem Verfahren zu machen, der in den Werkstätten Sheffields angewendet wurde und von den Leuten so gut wie der seitherige sehr theure Stahl befunden wurde. Ich brachte meine Erfindung in ihrem neuesten Stadium wieder vor das Publicum, allein die Ungläubigkeit war nur noch viel grösser geworden. „Ach, das ist das Ding", sagte man überall, „das vor 3 Jahren so viel Lärm machte und das sich als ein Fehler herausstellte." Hätte ich nicht durch den Licenzenverkauf das zur Errichtung einer Fabrik nöthige Capital erhalten, so hätte ich die nöthigen Experimente nicht machen können. Ich hatte zwar fünf mächtige Freunde erworben, von denen jeder einen jährlichen Vortheil von 10000 Pfd. Sterl. über seine Collegen hatte, wenn meine Sache ging, allein sie thaten nichts dafür, sie betrachteten meine Erfindung vielmehr, wie die Phrase damals hiess, als einen Meteor, der durch die metallurgische Welt geflogen sei, der aber nichts als Funken hinter sich gelassen habe. Niemand wollte mehr von meiner Erfindung etwas hören und ich hatte unendliche Schwierigkeiten, um nur einen Eisenindustriellen von den Vortheilen meines Verfahrens zu überzeugen. Es blieb mir daher nichts Anderes übrig, als in Sheffield in Verbindung mit den Hrn. GALLOWAY eine Fabrik zu errichten; dieselbe wurde nur in der Absicht gebaut, um die Leute zu überzeugen, dass die Sache ging.

Unsere Aufträge waren im Anfange nur gering; sie wurden indessen bald bedeutender und die Sheffielder Stahlfabrikanten fingen endlich an, darüber nachzudenken, wie es wohl kommen könne, dass wir im Stande seien, die Tonne Stahl um 20 Pfd. Sterl. billiger zu verkaufen als sie, und der erste Mann, der mich besuchte, war Sir JOHN BROWN. Er errichtete damals ganz bedeutende Werke, um Puddelstahl zu machen und dann denselben nach KRUPP's Plan in Tiegeln zu schmelzen. Sobald er indessen von den Einrichtungen unserer Fabrik Kenntniss genommen hatte, verliess er seinen ursprünglichen Plan und schloss mit mir ab. Anfänglich hatte ich die Licenz auf 10 sh. pro Ton festgesetzt; jetzt verlangte ich 2 Pfd. Sterl. pro Ton für alle Artikel, welche aus Stahl gemacht wurden, mit Ausnahme der Eisenbahnschienen, für diese verlangte ich 1 Pfd. Sterl. pro Ton; ich bezog daher nur einen geringen Antheil von dem Gewinne, welchen ich den Fabrikanten zuwies. Damals war der Preis der Eisenbahnradbandagen 90 Pfd. Sterl. pro Ton, heutzutage werden sie für 18 Pfd. Sterl. pro Ton verkauft. Niemand konnte damals in Sheffield Gussstahl in Stangen von 500 Pfd. Gewicht zu 40 Pfd. Sterl. die Tonne liefern. Heute werden nach meinem Verfahren 250000 Tonnen Gussstahlstäbe für Eisenbahnzwecke gefertigt und zu einem Preise von 11 bis 12 Pfd. Sterl. die Tonne verkauft. Stahlplatten kosteten damals 50 bis 60 Pfd. Sterl. die Tonne, heute verkaufen wir sie zu 18 Pfd. Sterl. Dadurch, dass ich 2 Pfd. Sterl. von der Tonne nahm, sicherte ich mir gewiss nicht den Löwenantheil von dem Gewinne; ausserdem sieht man, dass dadurch der Stahl nicht theurer geworden ist. Gegenwärtig wird mein Verfahren nicht blos in England, sondern auf dem ganzen Continent, in Amerika und in Indien angewendet. Um meine Erfindung durchzuführen, wendete ich 20000 Pfd. Sterl. auf; das hätte ich nicht thun können, wenn dieselbe nicht durch ein Patentgesetz geschützt gewesen wäre; wenn wir kein Patentgesetz hätten, wäre ich gar nicht dazu gekommen, mich um Verbesserungen in der Eisenindustrie zu kümmern, denn ich verstand, als ich anfing, gar nichts von derselben; wäre ich ein Hüttenmann gewesen, so hätte ich die Erfindung überhaupt gar nicht gemacht. Ich habe jetzt 26 verschiedene Patente auf meine Erfindung genommen. Das Charakteristische derselben besteht bekanntlich darin, Luft durch geschmolzenes Eisen zu treiben.

Dieser Process wurde durch mein erstes Patent geschützt. Aber ich musste auch ganz neue Apparate erfinden, um diesen Process durchzuführen, und darauf beziehen sich meine späteren Versuche. Gerade die Erfindung der Apparate hat mir viele praktische Schwierigkeiten gemacht. Ich hatte ein Gefäss; in dem Boden des Gefässes befanden sich 56 Löcher; in demselben war flüssiges Roheisen und durch die Löcher trieb ich die Luft in das Gefäss, welche nun das Eisen zu pressen hatte. Wenn ich die Luft nur etwas länger, als nöthig war, um den Kohlenstoff zu verbrennen, durch das Eisen trieb, so verbrannte mir das Eisen; ich musste daher auf ein Mittel sinnen, das mir erlaubte, plötzlich den Zutritt der Luft abzuschneiden, und das ferner verhinderte, dass das Eisen nicht durch die Löcher ausfloss, wenn ich aufhörte zu blasen. Das wollte mir lange nicht gelingen, bis ich auf den Gedanken kam, das ganze Gefäss in zwei Achsenzapfen zu lagern, um welche es sich drehen liess, so dass ich im geeigneten Momente die Luft abschneiden und das Gefäss umdrehen konnte; die Oeffnungen, durch welche die Luft eintrat, befanden sich nun plötzlich oberhalb der Eisenflüssigkeit und dieselbe konnte natürlicherweise nicht mehr ausfliessen. Allein alles dies war schliesslich leichter gedacht als gemacht, denn das Gefäss wog 11 Tons und enthielt 5 Tons, also 100 Ctr., flüssiges Eisen. Ein derartiges Gefäss, während es einer äusserst hohen Temperatur ausgesetzt war, umzudrehen, hat vor mir Niemand in der ganzen Eisenindustrie ausgeführt. Ich halte daher gerade das Patent, welches diese Einrichtung schützt, für das werthvollste und glaube, dass man diese Einrichtung auch beibehalten wird, so lange überhaupt mein Verfahren angewendet wird. Meine Erfindung fing erst 5 bis 6 Jahre nach dem Datum meines ersten Patents an, mir Geld einzubringen; nachdem ich überhaupt so weit war, mit derselben Geld verdienen zu können, kaufte ich vor allen Dingen die zuerst ertheilten 5 Licenzen zurück und gab für eine, für die ich 10000 Pfd. Sterl. erhalten hatte, 20000 Pfd. Sterl. Ich that dies, um reinen Markt zu haben; Jeder, welcher jetzt Stahl nach meinem Verfahren machen will, hat mir pro Ton 2 Pfd. Sterl. und 1 Pfd. Sterl. zu bezahlen. In Frankreich hat meine Erfindung ein eigenthümliches Schicksal gehabt. Vor etwa 7 Jahren besuchte mich Herr SCHNEIDER von Creuzot und ich trat ihm mein Verfahren gegen Bezahlung der üblichen Licenz ab; er nahm 11 Blatt Zeichnungen von mir mit, um danach seine Fabrik zu bauen. Es vergingen indessen zwei Jahre, allein er that nichts. Nach dieser Zeit kam er wieder zu mir und als er sah, welchen Erfolg meine Erfindung hatte, beschloss er ernstlich, die Sache auszuführen, und zwar im allergrössten Massstab. Ich liess deshalb neue Zeichnungen für ihn anfertigen und gab ihm 13 Blätter mit. Später sendete auch Herr SCHNEIDER seinen Werkführer und seinen Sohn zu mir, welche meine Fabrik in allen Details besichtigten. Die Zeit verging, allein SCHNEIDER fing immer noch nicht an, seine Fabrik zu bauen; er begann vielmehr damit erst 15 Monate vor dem Verfall meines ersten und hauptsächlichsten französischen Patentes und führte die Fabrik in grossartigstem Styl auf. Wenige Wochen vor dem Verfalltage meines französischen Patentes wurde Hr. SCHNEIDER mit seiner Fabrik fertig, allein er arbeitete nicht, sondern wartete damit, bis der betreffende Tag vorüber war. Natürlich hatte er mir jetzt keine Licenz zu bezahlen, ich hatte indess ausgemacht, dass er mir für die Licenz meiner übrigen Patente 2 sh. 6 d. bezahlen sollte. Diese verweigert er mir nun, weil er behauptet, die Construction meiner Apparate involvire keine Erfindung, da jeder seiner Ingenieure dieselben hätte gerade so gut machen können wie ich. Ich bin deshalb mit Herrn SCHNEIDER in Process gerathen. Ich habe bis jetzt von diesem Herrn noch nichts erhalten, wie-

ich überhaupt von ganz Frankreich noch keinen Pfennig für meine Erfindung bekommen habe. Alle Fabrikanten warten nur darauf, wie mein Process mit Schneider ausfällt. In England werden gegenwärtig jährlich 300000 Tons Bessemerstahl gemacht und von jeder Tonne beziehe ich die bedungene Licenz. Einmal wollte mir auch eine englische Gesellschaft meine Patente ernstlich streitig machen. Dieselben wurden auf das Energischste auf jede nur denkbare Weise angegriffen; die Gesellschaft hat sogar die Nachricht verbreitet, dass ich ihr die Licenz verweigert hätte. Das habe ich nun nicht gethan, ich habe ihr die Licenz allerdings nur unter einer schweren Bedingung gegeben. Nachdem nämlich alle Schritte in der Presse und bei Gericht vergeblich waren und meine sämmtlichen Patente aufrecht erhalten blieben, kam der Vertreter der Gesellschaft zu mir und bettelte um eine Licenz. Ich verweigerte dieselbe nicht, allein ich verlangte von ihnen, dass sie mich schriftlich um Entschuldigung ihres unanständigen Benehmens wegen bäten und dass sie alles über mich und meinen Process von ihnen Geschriebene als irrthümlich und unwahr zurücknehmen sollten. Das thaten sie auch und ich bewilligte ihnen die Licenz; sie machten indessen besonderer Umstände halber keinen Gebrauch davon. — Meine Erfindung ist jetzt patentirt in England, Frankreich, Belgien, Oesterreich, Amerika und Schweden. Das Recht, dieselbe in ganz Deutschland anzuwenden, habe ich für 5000 Pfd. Sterl. an Krupp in Essen verkauft. Ich war zu so billigem Preis gezwungen, weil ich das Patent in Preussen nicht erhalten konnte. Ich lieferte Krupp die nöthigen Zeichnungen und Beschreibungen und er kam rechtzeitig in Berlin um das Patent ein. Allein die Patentcommission erklärte, die Erfindung sei nicht neu. Krupp reclamirte und verlangte eine Erklärung, warum die Erfindung nicht neu sei; man versprach, sie zu liefern; es vergingen Tage und Wochen, man blieb die Erklärung schuldig. Krupp wurde dringender und man versprach ihm ganz bestimmt in wenigen Tagen den Beweis zu liefern, dass die Erfindung nicht neu sei. Inzwischen war die englische Patentbeschreibung und Zeichnung veröffentlicht worden; als Krupp wieder in Berlin anfrug, hatte man die veröffentlichte Patentbeschreibung in der Hand und gestützt darauf wurde ihm das Patent verweigert. Man hatte eben mit der entscheidenden Antwort so lange gewartet, bis die amtliche Patentbeschreibung ausgegeben war.

Soweit die eigenen Worte Bessemer's. (Deutsche Ind.-Ztg. 1872. 315.)

Das praktische Pigmentdruckverfahren nach Phips. Seit längerer Zeit ist keine übersichtliche Darstellung des Pigmentdruckverfahrens gegeben worden, obgleich wesentliche Verbesserungen in dieser leider noch wenig cultivirten Branche stattgefunden haben, und die prächtigen Drucke, welche jetzt die Autotype-Compagnie in London herausgiebt, wohl geeignet sind, die Aufmerksamkeit der Photographen aufs Neue auf diesen Process zu lenken. Leider geschieht jetzt in Deutschland für denselben wenig oder nichts mehr; die Materialien werden nur noch in England fabricirt, und unter solchen Umständen wird es dem Praktiker freilich schwer gemacht, mit dem Verfahren zu operiren, welches in der Freiheit der Wahl der Farbe, in der Aechtheit derselben, in dem Belieben, das Bild matt oder glänzend zu halten, und in der Durchsichtigkeit der Schatten viel vor dem Silberdruck voraus hat. Phips hat kürzlich über das Pigmentdruckverfahren, wie es jetzt in London in den Ateliers der Autotype-Compagnie ausgeübt wird, folgende interessante Details gegeben.

1. Die Negative. Im Allgemeinen empfiehlt es sich, die Negative für den Pigmentdruck etwas dünner als die Negative zum Silberdruck zu halten. Ferner empfiehlt es sich, dieselben ringsum mit einem undurchsichtigen Rande zu umgeben, entweder durch Aufmalen oder durch Umkleben von Papier.

2. Das Pigmentpapier. Dasselbe wird fertig gekauft. Um es zu sensibilisiren, taucht man es am besten $1\frac{1}{2}$ Minute lang in eine Lösung von doppelt-chromsaurem Kali (1 : 32) ein. Die Zeit ist abhängig von der Temperatur und von der Natur des Papieres. Je mehr Zucker dieses enthält, desto kürzer kann die Eintauchzeit sein. Man lässt jedenfalls das Papier so lange in der Lösung, bis es vollkommen flach liegt. Die chromsaure Kalilösung darf keine freie Säure enthalten, sonst wird die Schicht rasch schlecht und unlöslich im Wasser. Die Autotype-Compagnie verkauft eine besondere Art Chromsalz, welches sehr gut ist und ein Gemenge verschiedener Chromate zu sein scheint. Das Trocknen geschieht an Schnüren, am besten bei ca. 18° R. Je rascher das Papier trocknet, desto besser hält es sich. Das mit einer frischen Lösung des Chromsalzes der Autotype-Compagnie präparirte Papier hält sich vortrefflich 14 Tage lang; das mit alter Lösung präparirte Papier wird rasch unlöslich. Trocknen bei sehr hoher Temperatur giebt ein hartes und brüchiges Papier, das jedoch curirt werden kann, wenn man es kurze Zeit in feuchter Luft liegen lässt.

3. Die Exposition. Diese beträgt ungefähr $\frac{2}{3}$ der Exposition für Silberdruck. Als Photometer kann einfach ein Stück Silberpapier benutzt werden; wenn dieses braun geworden ist, so nimmt man den Copirrahmen herein. Freilich muss hierbei die Intensität des Negativs in Betracht gezogen werden. Ueberexposition ist besser als Unterexposition; im Uebrigen ist man hier nicht so beschränkt in der Wahl der Expositionszeit, als man glaubt.

4. Entwickelung. Behufs der Hervorrufung muss die Schicht von ihrem ursprünglichen Support (Papier) auf eine andere Fläche — Glas oder Metall — übertragen werden, so dass das auf der Oberfläche liegende unsichtbare Bild vollständig abgehoben, und die überflüssige Gelatine von der

Rückseite aufgelöst wird; bleibt das Bild auf der neuen Unterlage, so ist es rechts und links verkehrt; wird es noch ein Mal übertragen, so erhält man es in richtiger Stellung. Wünscht man, dass das Bild glänzend erscheine, so reibt man eine Glasplatte oder glatte Zinkplatte mit einer Lösung von 1 Grm. Dammarharz in 40 Grm. Benzin ein. Wünscht man eine mehr matte, körnige Fläche, so nimmt man eine matte Glas-, Zink- oder Porcellanscheibe und reibt sie eben damit ein. Statt des oben genannten Firnisses kann man zu gleichem Zwecke eine Mischung von gleichen Theilen Bienenwachs und Harz nehmen, von der man 11 Grm. in 600 Cubikctmtr. Terpentinöl auflöst. Man nimmt den Ueberfluss dieses Aufstriches mit einem reinen Tuch fort, so dass die Oberfläche nicht schmierig erscheint. Wünscht man eine biegsame Unterlage, so streicht man gedachte Lösung auf Schellackpapier, wie es von der Autotype-Compagnie gekauft wird. Diese Ueberzüge sind jedoch nur nöthig, wenn das Bild wiederum übertragen werden soll. Wünscht man dagegen dasselbe auf seiner Unterlage zu lassen, so braucht man oft gar keinen Ueberzug. Auf manchen Glassorten, namentlich Milchglas, haftet die Schicht ganz vortrefflich, und solch ein Pigmentdruck sieht auf Milchglas geradezu wundervoll aus. Hauptsache ist, dass die Glasoberfläche rein und frei von Fett ist. Haftet die Schicht nicht für sich allein, so muss man den Ueberzug anwenden, der auch nachher zum Uebertragen dient und unten beschrieben ist. Der belichtete Bogen wird nun in kaltes Wasser getaucht; er rollt sich zunächst einwärts, dann wird er flach, und schliesslich rollt er sich auswärts; sobald er flach wird, nimmt man ihn heraus und presst ihn sofort auf die präparirte Fläche, taucht diese unter Wasser und quetscht die etwa zwischengebliebenen Luftblasen heraus. Am besten verfährt man so: Man legt die Uebertragsfläche (Glas- oder Zinkplatte) auf einen flachen, ebenen Tisch, giesst Wasser auf, nimmt den Pigmentbogen aus der Schale, worin er weichte, fasst ihn an zwei entgegengesetzten Enden, legt ihn mit der Mitte zuerst auf, senkt die Ecken und treibt so das zwischenbefindliche Wasser heraus; dann nimmt man ein Stück Kautschuck, flach zwischen Bretchen gefasst, und treibt, auf der Rückseite reibend, die Luftblasen heraus. Ein wenig aufpassen muss man hierbei: von selbst gehen die Luftblasen nicht weg. Man setzt jetzt die Tafel mit dem Pigmentpapier etwa fünf oder zehn Min. lang bei Seite und taucht dieselbe dann in einen Kasten mit Wasser von etwa 25° R. Nach kurzer Zeit löst sich das Papier ab, die Gelatine auf. Man nimmt das Papier weg und lässt das Bild sich entwickeln. Hat man auf Papier übertragen, so legt man es am besten mit der Bildseite nach unten. Das Wasser im Kasten hält man am besten mit einer Lampe warm. Wenn das Bild vollständig entwickelt ist, überspült man es mit kaltem Wasser. Man darf den Process nicht forciren, namentlich zu Anfang nicht zu heisses Wasser anwenden, da sonst die Bildhaut sich plötzlich ausdehnt und leicht Falten bekommt. Eben so muss man sich hüten, den Bogen vor dem Auflegen auf die Zinkplatte sich zu sehr ausdehnen zu lassen, und zu rasch nach dem Auflegen zu entwickeln. Ist das Bild überexponirt, so wendet man schliesslich heisses Wasser an; aber man lasse es nur nach und nach warm werden Ist das Bild gewaschen, so kann man es durch Behandeln mit Chromalaun unlöslich machen.

5. Das Uebertragen. Beim Uebertragen des entwickelnden Bildes dient entweder das Uebertragspapier der Autotype-Compagnie oder ein Papier, welches mit nachfolgender Lösung präparirt ist: Gelatine 24 Grm., Chromalaun 0,8 Grm., Wasser 576 Grm., Eisessig 12 Grm. Man löst Gelatine und Chromalaun separat auf, mischt beide zusammen und setzt dann Eisessig hinzu, welcher die Lösung haltbar macht. Man weicht dieses Papier in Wasser von 32° R., feuchtet das entwickelte Bild an und bringt es unter Wasser in Contact mit dem Papier. Man treibt das überflüssige Wasser durch Drücken mit Kautschuk heraus und lässt das Ganze trocken werden. Dann löst sich das Papier mit dem Bilde ab. Das Uebertragspapier der Autotype-Compagnie ist übrigens besser, als das nach obigem Recept selbst bereitete. Angenehmer ist es, den zweiten Uebertragsprocess ganz zu sparen, und das Bild lieber auf seiner definitiven Unterlage zu entwickeln. Sehr schön ist der Effect von Pigmentdrucken, die auf Tonpapier übertragen sind, und bei denen man die Lichter mit etwas chinesischem Weiss aufgesetzt hat. Eben so kann man durch Uebertrag auf gekörntes Papier oder Whatman reizende Effecte erzielen, wie sie im gewöhnlichen Druck gar nicht möglich sind. Auf den fertigen Pigmentdrucken arbeitet es sich ausgezeichnet mit Wasserfarben. Will man stark übermalen, so präparirt man das Bild am besten mit einer wässrigen Schellacklösung, welche die Gelatine härtet. Zu dunkle Theile kann man durch blosses Radiren aufhellen.

6. Druck auf Elfenbein. Auf Elfenbein kann man Bilder direct übertragen und entwickeln, und dies empfiehlt sich statt des zweiten Uebertrages (5) mit Gelatine; freilich färbt das Chromsalz das Elfenbein leicht gelb; dies kann jedoch vermieden werden, wenn man das belichtete Bild sofort wäscht und so das Chromsalz heraus wäscht. Nachher lässt man es trocknen und verfährt dann damit, wie oben. Am besten macht man das Elfenbein vorher mit Bimstein rauh.

7. Verkehrte Negative. Um den zweiten Uebertrag zu sparen, muss man verkehrte Negative haben. Man nimmt diese am besten so auf, dass man die Platten verkehrt in die Cassette legt. Natürlich muss man den Focus entsprechend der Plattendicke adjustiren. Auch kann man Prismen zum Umkehren der Bilder anwenden. (Photographische Mittheilungen, 9. 73.)

Technische Notizen.

Das Glycerin, welches bereits jetzt in vielen Städten als ständiges Füllungsmaterial der Gasuhren benutzt wird, muss behufs Erneuerung nach längerer oder kürzerer Benutzungszeit aus den Gasuhren wieder entfernt werden, indem dasselbe nach und nach nicht nur durch Ammoniak, Theer, Säuren etc. verunreinigt wird und hierdurch auf das Metall der Uhren und auf das durchstreichende Gas schädlich einwirkt, sondern auch in Folge der im Gas befindlichen und sich in den Uhren absetzenden Feuchtigkeit verschwächt wird und seinen Zweck, das Einfrieren der Gasuhren zu verhindern, verliert.

In Dresden sind sämmtliche Gasuhren mit Glycerin gefüllt, welches von Jahr zu Jahr erneuert wird. Das mit 18° Bé zur Verwendung gelangte Glycerin ist in dieser Zeit gewöhnlich bis auf 13° Bé. zurückgegangen. Das zur Abfüllung gelangende Material beträgt jährlich ca. 300 Ctr., und verlangte der einzige Fabrikant, welcher sich mit der Reinigung des Glycerins abgab, Scheering in Berlin, pro Ctr. 2 Thlr.; Fracht nach und von Berlin und sonstige Unkosten hinzugerechnet, betrug der Aufwand pro Ctr. demnach gegen 3 Thlr. Um diese Ausgaben zu umgehen, brachte Director Hasse in Dresden, wie er im Vrn. der Gasfachmänner mittheilt, mit Erfolg folgendes einfache Verfahren in Anwendung. Ein kleiner eingemauerter etwa 3 Ctr. Glycerin haltender cylindrischer Kessel wird mit dem ungereinigten Glycerin etwa zu $^5/_6$ gefüllt, dasselbe langsam angewärmt und einige Stunden auf 50 bis 60° C. gehalten, dann aber stärker erhitzt bis auf 120 bis 130° C. und in diesem Hitzegrad so lange gehalten, bis die mittels eines kleinen auf dem Kessel angebrachten Hähnchens ausströmenden Dämpfe weder Ammoniak noch Säure mehr nachweisen; rothes und blaues Lackmuspapier genügen zur Probe. Nunmehr wird die Temperatur wieder langsam erniedrigt und die Flüssigkeit durch ein am Boden des Kessels angebrachtes Ablassrohr abgelassen. Die Procedur dauert gewöhnlich 12 bis 16 Stunden. Die durch die Erhitzung sich bildenden Dämpfe werden durch ein auf dem Kessel angebrachtes Rohr in den Schornstein geleitet. Zur Reinigung des Glycerins von den schmierigen Bestandtheilen dienen mit Thierkohle gefüllte cylindrische Filtrirapparate aus Zinkblech. Am Boden derselben ist ein auf einem kleinen Holzrähmchen befestigtes Drahtsieb, wie es in Zucker- oder Papierfabriken verwendet wird, eingelegt, auf welches die Thierkohle etwa 50 bis 70 Millimtr. hoch aufgebracht wird. Das Korn dieser Kohle muss ausprobirt werden, denn es darf weder zu fein, noch zu grob sein, damit das Glycerin weder zu geschwind, noch zu langsam durchtropft. Die Filtercylinder hängen in Böcken, die aus schwachen Hölzern hergestellt sind; unter den Filtern befinden sich Porcellanschalen mit Untersätzen aus Zinkblech, sodass bei Ueberfüllung der Schalen das Glycerin in die Untersätze und aus diesen wieder mittels Rinne in einen zur Aufnahme der Flüssigkeit vorhandenen Kübel läuft. Die Thierkohle muss lose und etwas angefeuchtet in den Filter eingebracht werden, und lässt man sodann zunächst so lange heisses Wasser durchgehen, bis dieses von den feineren Kohlenbestandtheilen nicht mehr gefärbt wird, dann erst wird vorsichtig das ungereinigte auf etwa 22 bis 24° Bé. verdünnte Glycerin aufgegossen. — Will man das Glycerin ganz weiss haben, so lässt man es zweimal, doch stets durch frische Filter gehen. Sodann verdünnt man das Glycerin mit womöglich destillirtem Wasser bis auf den gewünschten Grad, in Dresden auf 18° Bé. Wenn die Kohle im Filter nicht mehr genügend wirkt, so muss sie herausgenommen und in heissem Wasser gut ausgewaschen werden; wenn sie jedoch nach längerem Gebrauche unwirksam wird, so kann man sie wiederbeleben, indem man sie in nicht dicht verschlossenen eisernen Töpfen schwach glüht. Das ganze Verfahren der Filtration ist so einfach, dass ein Arbeiter in 2 Stunden 3 bis 4 Ctr. reinigen kann. Die Gesammtkosten pro Ctr. gereinigten Glycerins stellten sich auf etwa 12 Sgr. (D. Industr.-Zeit. 1872. 295.)

Flechten-Spiritus (Moos-Spiritus). (Vergl. C. Stahlschmidt, C.-Bl. 1870. 607.) In Petersburg, und namentlich in den nördlichen Gouvernements Russlands, gewinnt ein neuer Gewerbszweig eine grosse Ausdehnung. Man fabricirt in Finnland, im Gouvernement Archangel, Pskow, Nowgorod aus Flechten und Moosen, die dort in massenhafter Fülle wachsen, Branntwein und Spiritus. Diese neue Art Spiritus zu gewinnen, tauchte zuerst in Schweden auf und wurde von da nach Finnland übertragen. Auf der letzten russischen Industrie-Ausstellung befand sich solcher Spiritus aus der Brennerei in Wincilas und der Lewin'schen Fabrik in der Stadt Borgo, sowie aus der Fabrik von Zadler und Fürst Trabirki in Petersburg. Deutsche, englische und französische Fabrikanten waren mit der Qualität sehr zufrieden. Im Norden Russlands bringt dieser Industriezweig einen Reingewinn von beinahe 100 p. c. und in den inneren Gubernien von 40—100 p. c. Je mehr Flechtenspiritus erzeugt wird, desto mehr werden Cerealien den Bewohnern zu Gute kommen. (Arch. Pharm. 200. 243.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 35. **Chemisches Central-Blatt.** 28. August 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

G. van der Mensbrugghe, Beobachtungen über die Vorgänge bei der *Berührung gewisser Flüssigkeiten von sehr verschiedener Oberflächenspannung.* (Ann. Chim. Phys. [4] **26**. 318.)

De la Rive bemerkt in Bezug auf die Mittheilung von Whitehouse (C.-Bl. 1872. 321), dass er bereits im J. 1825 den Gebrauch von *Thermometern*, deren Kugel mit Schwefelsäure benetzt ist, zur *Hygrometrie* empfohlen habe. (Arch. sc. phys. et nat. **43**. 79.)

E. Edlund, Ueber die *Natur der Elektricität.* (Arch. sc. phys. et nat. **43**. 209. 297.)

R. Felici, Ueber *die elektrischen Wirkungen von Nichtleitern*, welche unter dem Einflusse eines elektrischen Körpers stehen. (Arch. sc. phys. et nat. **43**. 149.)

Felix Leblanc, Bericht im Namen einer von der Ecole polytechnique in Paris eingesetzten Commission zur Prüfung einer vorgeschlagenen *Modification der Bunsen'schen Kette* (Anwendung von Salzsäure an Stelle der Salpetersäure). Der Bericht fällt, wie sich denken lässt, zu Ungunsten des Vorschlages aus. Bei Anwendung von Königswasser ist die Wirkung im Anfange zwar kräftiger als bei Anwendung von Salpetersäure allein, indessen nimmt die Intensität des Stromes sehr rasch ab. (Ann. Chim. Phys. [4] **25**. 289.)

Felix Leblanc, Beobachtungen über *die galvanischen Elemente mit zwei Flüssigkeiten.* (Ann. Chim. Phys. [4] **25**. 323.)

Edm. Becquerel bemerkt in Bezug auf die vorige Mittheilung, dass Leblanc in dem historischen Theile seiner Abhandlung die Verdienste seines (Becquerel's) Vaters übersehen habe, welcher nach des Vf's. Ansicht zuerst die Anwendung des Kupfervitriols und die Bedeutung der Salpetersäure zur Kenntniss gebracht habe. (Ann. Chim. Phys. [4] **26**. 138.)

Gaiffe, Ueber ein *neues*, *billig herzustellendes Element.* Dasselbe besteht aus einem Gefässe, in welches eine Blei- und eine Zinkröhre eintauchen. Die erstere geht bis auf den Boden des Gefässes, die letztere ist nur halb so lang. Auf dem Boden des Gefässes befindet sich eine Schicht Mennige und als Erregungsflüssigkeit dient eine zehnprocentige Lösung von Salmiak. (C. r. **75**. 120.)

De la Rive, *Theorie der Polarlichter.* (Ann. Chim. Phys. [4] **26**. 355.)

P. Panceri, Ueber *animalische Phosphorescenz.* (Arch. sc. phys. et nat. **43**. 121.)

Wüllner, Vortrag über Versuche über die *Entstehung der verschiedenen Spectra von Gasen.* Durch frühere Beobachtungen war es wahrscheinlich geworden, dass man in einer Spectralröhre gleichzeitig das Banden- und Linienspectrum eines Gases erhalten kann, und demnach weiter, dass es nicht dieselben Moleküle des Gases sind, welche das eine und das andere Spectrum liefern. Diese Erscheinung trat bei Stickstoff in einer Spectralröhre der gewöhnlichen Form bei einem Drucke von etwa 500 Millimtr. ein; da nun die Entladungen des Inductionsstromes bei geringen Drucken solche ohne Ausbildung des eigentlichen Funkens sind, der eigentliche Funke erst bei gewissen nicht zu kleinen Drucken auftritt, so lag die Vermuthung nahe, dass das Linienspectrum sich zeigt, wenn der Funke auftritt,

das Bandenspectrum bei der funkenlosen Entladung. Zur Prüfung dieser Methode wandte der Vortragende nicht Spectralröhren der gewöhnlichen Form, sondern eine cylindrische, 2 Ctmtr. weite und 10 Ctmtr. lange Röhre an, welche in gewohnter Weise mit Ansatzröhren und Glashähnen versehen war. Die Entladungen wurden im rotirenden Spiegel beobachtet, um sie der Art nach zu erkennen, und gleichzeitig wurde im Spektrometer das jener Entladung entsprechende Spectrum bestimmt. Die vorher ausgesprochene Vermuthung zeigte sich durchaus bestätigt. Man erhielt bei Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff keine Spur des Linienspectrums, so lange im rotirenden Spiegel kein eigentlicher Funke zu erkennen war, sondern bei Stickstoff und Wasserstoff die bekannten Bandenspectra, bei Sauerstoff ein schwach helles grünes Feld, dessen Lichtstärke nicht gross genug war, um einzelne Banden zu erkennen. Sowie aber der erste eigentliche Funken übersprang, traten Linien des Linienspectrums auf, deren Zahl immer grösser wurde, je heller und vollständiger ausgebildet der Funke war. Man konnte so in der weiten Röhre nach und nach sämmtliche Verschiedenheiten der Gasspectren im Einzelnen verfolgen. Eigenthümlich war die Funkenentladung im Wasserstoff, indem dort die Bildung des Funken zuerst an der positiven Elektrode eintrat und die Funkenentladung bis etwa in die Mitte der Röhre reichte, dort ging der Funke in die funkenlose Entladung über. Bei steigendem Drucke zeigte sich der Funke an beiden Elektroden, in der Mitte der Röhre dagegen nicht; erst bei Atmosphärendruck ging der Funke durch die ganze Röhre. Diese Beobachtungen geben eine Erklärung der mehrfachen Spectra der Gase auf Grundlage der Zöllner'schen Entwicklungen über die Abhängigkeit der Lichtemission von dem Drucke der strahlenden Schicht. Im Funken sind es nur einzelne Moleküle, die Licht aussenden, deshalb sind im Spectrum desselben nur die absoluten Maxima des Emissionsvermögens in Form von scharfen Linien vorhanden, während bei der funkenlosen Entladung immer eine mehr oder weniger dicke Schicht von Gasmolekülen ihr Licht aussendet. Schliesslich besprach der Vortragende die *Spectra des negativen Glimmlichtes*, welche im Wesentlichen die Bandenspectra des Gases sind, gemischt mit Linien des Linienspectrums. An den Vortrag schloss sich eine kurze Discussion über die Verbreiterung der hellen Linien der Gasspectra, welche von v. Oettingen, Hittorf und Wüllner geführt wurde. (Naturforscher-Vers. zu Leipzig).

3. Anorganische Chemie.

A. Boillot, Apparat zur *Darstellung von Ozon*. Der Apparat besteht aus zwei Glasröhren. Die eine ist 32 Ctmtr. lang und 14 Millimtr. im Durchmesser, ihre äussere Oberfläche wird auf 29 Ctm. Länge mittels einer Lösung von Leim mit Coakspulver bedeckt. Die zweite Röhre ist 8 Millimtr. im Durchmesser und 29 Ctmtr. lang; sie ist an beiden Enden geschlossen und auf ihrer ganzen Oberfläche ebenfalls mit Coakspulver überzogen. Beide Röhren werden ineinander gesteckt u. jede mit dem Pole einer Inductionsspirale verbunden, durch den Zwischenraum wird Sauerstoff geleitet und der Inductionsapparat in Thätigkeit gesetzt. (C. r. **75.** 214.)

A. W. Wright, Ueber einen einfachen Apparat zur *Darstellung reichlicher Mengen Ozon* auf elektrischem Wege. Vf. benutzt hierzu eine Holtz'sche Maschine, deren Elektroden er so weit von einander entfernt, dass keine Funken mehr überspringen. Der Apparat besteht aus einer 20 Ctmtr. langen und 2,5 Ctmtr. weiten, an den Enden durch Korke verschlossenen Glasröhre. Durch die Mitte der Korke sind zwei 5 Millimtr. weite u. 7 Ctmtr. lange Glasröhren gesteckt, welche in der Hälfte ihrer Länge ein seitliches Ansatzrohr haben. Durch diese Röhren sind zwei dicke Kupferdrähte geführt, von denen der eine in eine kleine Kugel, der andere in eine senkrecht aufgesetzte Scheibe mit abgerundetem Rande endigt. Die Scheibe ist so gross, dass zwischen ihrem Rande u. der Innenwand der weiten Glasröhre ein Zwischenraum von 2—3 Millimtr. bleibt. Man verbindet die äusseren Drahtenden mit der Holtz'schen Maschine, und zwar so, dass die Scheibe den negativen Pol bildet, entfernt Scheibe und Kugel so weit von einander, dass, wenn man die Maschine in Thätigkeit setzt, keine Funken mehr überschlagen, und leitet währenddem Luft oder Sauerstoff durch die seitlich angesetzten Glasröhren ein, so dass der Strom vom negativen Pole zum positiven geht. (Sill. Amer. Journ. [3] **4.** 26.)

Michaelis, Vortrag über die *Constitution der Phosphorverbindungen*. Nachdem zunächst über die Möglichkeit ungesättigter Verbindungen überhaupt Einiges bemerkt war, berichtet Vf., dass es ihm gelungen sei, aus dem Dreifach-Schwefelphosphor durch directe Addition von Brom die Verbindung $P_2S_3Br_4$, Pyrophosphorsulphobromid, darzustellen und aus diesem die entsprechenden Hydroxyl- und Aethoxyl-Derivate zu erhalten. Ausser diesem Bromid waren noch zwei andere, das Metabromid, PS_2Br, und Orthobromid, $PSBr_3$, möglich. Auch diese hat der Vortragende dargestellt, so dass also jetzt sämmtliche theoretisch mögliche Sulphobromide des Phosphors bekannt sind. Von letzteren wurde die Eigenschaft hervorgehoben, moleculare Verbindungen einzugehen, indem man leicht die Körper $PSBr_3 + PBr_3$ und $PSBr_3 + H_2O$ erhalten kann. (Naturforscher-Versammlung zu Leipzig).

T. E. Thorpe, Ueber die Einwirkung von *Phosphorpentasulphid auf Vierfachchlorkohlenstoff*. Die Mittheilung von Gustavson über die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Vierfachchlorkohlenstoff (C.-Bl. 1878. 178) veranlasste den Vf., den Versuch mit Phosphorpentasulphid auszuführen. Er schloss 11 Grm. desselben mit 23 Grm. Vierfachchlorkohlenstoff in eine Röhre ein und erhitzte 1 Woche lang auf 200—220. Es zeigte sich indess, dass keine Einwirkung stattgefunden hatte. (Journ. Chem. Soc. [2] **10**. 452.)

P. Thenard, Einwirkung von *übermangans. Kali auf Wasserstoffsuperoxyd*. Es ist bekannt, dass beide Reagentien, wenn sie gemischt werden, ihren activen Sauerstoff mit Heftigkeit abgeben. Wenn man aber die Reaction in saurer Lösung innerhalb einer Kältemischung vornimmt, so verläuft sie nach der Beobachtung des Vf's. in anderer Weise: Das übermangansaure Kali entfärbt sich ebenfalls, aber der Sauerstoff bleibt, so lange die Temperatur niedrig ist, gebunden; wenn sich die Flüssigkeit zur Lufttemperatur erwärmt, so entwickelt sich ein Theil desselben. (C. r. **75**. 177.)

Lecoq de Boisbaudran, Darstellung von *Cäsium- und Rubidiumsalzen aus Lepidolit*. Das gepulverte Mineral wird in einem mit Blei ausgefütterten gusseisernen Gefässe mit Fluorcalcium und Schwefelsäure gemengt. Es entwickelt sich $SiFl_4$ und gegen das Ende hin kann man gelinde erhitzen. Die Masse wird ausgelaugt und die Flüssigkeit mit Chlor oder Brom behandelt, um die niederen Oxyde in höhere zu verwandeln; darauf fügt man überschüssige Kreide zu, um die Sesquioxyde niederzuschlagen und setzt der titrirten Flüssigkeit ein wenig Schwefelnatrium oder kohlens. Natron zu, wodurch der Rest des Kalkes und der Metalle abgeschieden wird. Nach einer abermaligen Filtration hat man eine Lösung, welche nur die Alkalien enthält; man extrahirt das Cäsium und Rubidium nach dem bekannten Verfahren durch fractionirte Fällung mit Platinchlorid. Um Rubidiumsalze darzustellen, die frei von Cäsium sind, ist die Methode von Bunsen sehr gut, nur muss man, anstatt das zweifachweinsaure Salz zu waschen u. auf einem Trichter zu trocknen, dasselbe besser in der genau nöthigen Menge siedenden Wassers lösen und die Lösung unter Umrühren erkalten lassen. Wiederholt man diese Operation zwei oder drei Mal, so erhält man zweifachweinsaures Rubidium völlig frei von Cäsium. Die Mutterlaugen werden vereinigt und zur Präparation des Cäsiumsalzes verwendet. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **17**. 551.)

P. E. Thorpe hat starke untersalpetersäurehaltige *Salpetersäure auf frisch gefälltes Chlorsilber* einwirken lassen und gefunden, dass wahrnehmbare Mengen des letzteren gelöst werden. 100000 Thle. Säure lösten in dem einen Falle 2,01 Thle., in dem anderen 1,85 Thle. Chlorsilber. — Als Vf. durch *Licht geschwärztes Chlorsilber* der gleichen Behandlung unterwarf, lösten 100000 Thle. Säure nur 0,84 Thl. davon auf. (Journ. Chem. Soc. [2] **10**. 453.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

A. Houzeau, Directe *Oxydation von Alkohol*. Wenn man einen Ballon von ½ Liter Inhalt mit conc. und feuchtem Ozon, wie solches auf dem vom Vf. angegebenen Wege erhalten wird, füllt (C.-Bl. 1872. 242) und ungefähr 10 C.-C. absoluten oder wässerigen Alkohol hinzufügt, so braucht man nur einige Secunden lang zu schütteln, um sogleich den Alkohol zum Theil in Essigsäure und Aldehyd zu verwandeln, deren Gegenwart durch Lackmus, resp. durch Reduction eines ammoniakalischen Silbersalzes nachgewiesen wird. Dabei bildet sich aber zugleich Wasserstoffsuperoxyd, in dem einige C.-C. der alkoholischen Flüssigkeit das Chromsäuregemisch darstellen. Aether erleidet unter gleichen Umständen ebenfalls, wie es scheint eine noch weit raschere Oxydation unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd. (C. r. **75**. 142.)

H. Gall theilt in Bezug auf die Publication von Wislicenus und Ponomareff (C.-Bl. 1871. 467) mit, dass er schon vor einigen Jahren *Jodacetyl auf Zink, Natrium, Zinn und Quecksilber* habe einwirken lassen. Zink und Natrium wirken sehr lebhaft, nicht so Zinn und Quecksilber, die Producte der Reaction sind verschieden. Bald erhält man krystallisirbare Essigsäure, bald Essigsäureanhydrid. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. F.] **17**. 531.)

Henry Debus, Ueber die Einwirkung von *Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Oxalsäureäther*. (Journ. Chem. Soc. [2] **10**. 465.)

Rathke theilt mit, dass das von ihm schon früher beschriebene *Perchlormethylmerkaptan*, $ЄSCl_4$, sehr leicht durch Behandlung von $ЄS_2$ mit trocknem Chlor erhalten werden kann und dass bei dieser Darstellung mindestens noch ein neuer Chlorschwefelkohlenstoff entsteht. Werden nämlich die leichter flüchtigen Producte und der grösste Theil des $ЄSCl_4$ abdestillirt und der Rest des letzteren durch schwefligs. Kali zerstört, so hinterbleibt eine wenig gefärbte, dicke, nicht ohne Zersetzung flüchtige Flüssigkeit. Beim Abkühlen scheidet sich aus derselben in reichlicher Menge ein fester Körper aus, welcher aus Alkohol umkrystallisirt, farblose glänzende Prismen darstellt und die Zusammensetzung $Є_2S_3Cl_6$ besitzt.

$$\mathrm{C}\begin{cases}Cl_2\\ SCl\\ S\end{cases} = \mathrm{C}\begin{cases}S\\ SCl\\ Cl_2\end{cases}$$

Bei der Destillation zerfällt derselbe grösstentheils nach der Gleichung $C_2S_2Cl_6 = 2\,CSCl_2 + SCl_2$; auch CCl_4 tritt auf. In grösserer Reinheit wird das $CSCl_2$ aus $CSCl_4$ erhalten durch Chlorentziehung mittels pulverförmigen Silbers, welche bereits in der Kälte leicht verläuft. Man erhält es so, noch mit etwas CCl_4 verunreinigt, als eine leicht bewegliche gelbrothe Flüssigkeit, etwa bei 66—68° siedend. Versuche, durch weitere Chlorentziehung zum CS zu gelangen, waren erfolglos, da die angewandten Reductionsmittel stets auch den Schwefel an sich reissen, also vollkommene Zerstörung bewirken. $CSCl_2$ verwandelt Anilin in Phenylsenföl

$$CSCl_2 + NH_2.C_6H_5 = CS.N.C_6H_5 + 2\,HCl.$$

Aber auch der bei Ueberschuss von Anilin entstehende Diphenylschwefelharnstoff kann bei erhöhter Temperatur durch $CSCl_2$ wieder in das Senföl zurückverwandelt werden

$$CSCl_2 + CS(NH.C_6H_5)_2 = 2(CS.N.C_6H_5) + 2\,HCl.$$

Wirkt Anilin auf $CSCl_4$ (in ätherischer Lösung), so entsteht $CCl_3.S.NH.C_6H_5$, ein dickflüssiges, leicht zersetzliches Oel, das sich an der Luft dunkel färbt und schon beim Erhitzen im Wasserbade unter Entweichen von HCl und Auftreten des Geruches nach Phenylsenföl verkohlt. Durch selbst verdünnte Salpetersäure wird es zerstört unter stürmischer Entwicklung von N und CO_2 und Entstehen nitrirter Phenole. Alkoholisches Kali verwandelt dasselbe in $CHCl_2.S.O.C_6H_5$, welches aus Alkohol in langen, fast farblosen Prismen krystallisirt. Wendet man mehr als 2 Mol. Anilin auf 1 Mol. $CSCl_4$ an, so kommen diese Anfangs nicht zur Wirkung. Nach dem Verdunsten des als Lösungsmittel angewandten Aethers erstarrt jedoch der Rückstand allmälig zu einer festen Masse, welche wesentlich aus salzs. Anilin u. salzs. Triphenylguanidin besteht. Letzteres ist identisch mit dem aus Diphenylschwefelharnstoff erhaltenen. Der Schwefel scheidet sich nur theilweise als solcher aus, grösstentheils vielmehr in Gestalt eines amorphen goldgelben Körpers, welcher sehr reich an Schwefel ist, aber auch Kohlenstoff enthält. (Naturforscher-Versammlung zu Leipzig.)

C. Friedel und **R. Silva**, Ueber die Einwirkung von *Chlorjod auf Chloroform und auf die Jodüre der Alkoholradicale.* Die Vff. erhitzten Chloroform mit Chlorjod nach gleichen Molekülen in einer zugeschmolzenen Röhre auf 160—170° mehrere Tage lang, indem sie die Röhre von Zeit zu Zeit öffneten, um die entstandene Chlorwasserstoffsäure entweichen zu lassen; während dessen schied sich eine reichliche Menge Jod ab. Nach Beendigung der Reaction und Entfernung des Jodes war noch eine grosse Menge unangegriffenen Chloroforms übrig, zugleich aber war eine bei höherer Temperatur siedende Flüssigkeit vorhanden, welche wie Chlorkohlenstoff erschien. Da die Reaction unter Abscheidung von Jod eintrat, so folgte, dass ein Mol. Chlorjod für die Vollendung der Reaction ungenügend ist. Es wurde daher eine grössere Menge Chlorjod genommen und der Versuch sonst in gleicher Weise vollendet. Nachdem man das Jod durch Kali und schwefels. Natron entfernt hatte, blieb eine Flüssigkeit, welche zwischen 75 und 80° überging: *Vierfachchlorkohlenstoff*, dessen Bildung hiernach durch die Gleichung $CCl_3H + 2\,ClJ = CCl_4 + HCl + J_2$ dargestellt wird. Ein beachtenswerther Umstand, welcher vielleicht den Schlüssel zu der Erklärung dieser abnorm scheinenden Reaction darbietet, ist die Gegenwart einer sehr geringen Menge eines bei höherer Temperatur siedenden jodhaltigen Körpers, möglichenfalls *Chlorjodkohlenstoff*, der nach der Gleichung $CCl_3H + ClJ = CCl_3J + HCl$ entstehen könnte. Diese Verbindung würde dann durch das Chlorjod angegriffen und nach der Gleichung $CCl_3J + ClJ = CCl_4 + J_2$ in Vierfachchlorkohlenstoff verwandelt. Auf die Jodüre der Alkoholradicale wirkt das Chlorjod in gleicher Weise, indem es dieselben unter Abscheidung von Jod in Chlorüre verwandelt. Diese Reaction verläuft bei Anwendung von Jodmethyl u. Jodäthyl glatt in der Kälte und liefert augenblicklich die entsprechenden Chlorüre. In diesem Verhalten erblicken die Vff. die Erklärung einer anderen von ihnen beobachteten Reaction. Wenn man nämlich Aethylen- oder Propylengas auf trocknes Chlorjod einwirken lässt, so scheiden sich grosse Mengen Jod ab und man erhält nicht etwa Chlorjodäthylen, resp. -propylen, sondern die entsprechenden Chlorüre. Es scheint den Vff. wahrscheinlich, dass die Chlorojodüre sich anfänglich bilden, aber dass dann das überschüssige Chlorjod dieselben zersetzt und unter Abscheidung von Jod in Chlorüre verwandelt. Auch bei dieser Reaction wurde immer beobachtet, dass geringe Mengen eines bei höherer Temperatur siedenden jodhaltigen Productes vorhanden waren.

Einwirkung von *Brom auf Chloroform* (vergl. hierzu die Versuche von Paterno, C.-Bl. 1872. 83. Die Vff. bemerken, dass sie ihre Versuche bereits in der Sitzung der chem. Gesellschaft im Jan. 1871 angekündigt haben.) Die Vff. erhielten durch die genannte Reaction ebenfalls ein Chlorobromür von der Zusammensetzung CCl_3Br in Form einer klaren Flüssigkeit, deren Geruch an Vierfachchlorkohlenstoff erinnert; dieselbe färbt sich im Lichte leicht rothgelb und nimmt in Folge dessen einen schwachen Bromgeruch an; Siedep. 103—104°; spec. Gew. 2,063 bei 0° und 2,016 bei 25°. Der Substanz wird in ätherischer Lösung durch Natrium sowohl das Chlor als auch das Brom entzogen; die dabei entstandenen Producte sind nicht näher untersucht worden. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **17. 537.**)

C. Friedel und **R. de Silva**, Ueber das *Chlorbrom-* u. *Chlorjod-Propylen.* Wenn man

Quecksilberchlorid und Brompropylen am Rückflusskühler erhitzt, so erhält man eine Verbindung von der Formel C_3H_6ClBr, also *Chlorbrompropylen.* Dasselbe ist eine klare farblose Flüssigkeit, bei 120° siedend; spec. Gew. 1,585 bei 0° und 1,475 bei 16°; Dampfdichte gef. 5,52, ber. 5,45. Wenn man den Körper mit alkoholischem Kali gelinde erhitzt, so entwickelt sich eine flüchtige, mit grüner Flamme brennende Substanz, welche man in einer Vorlage durch Eis condensiren kann; dieselbe siedet bei 25—30° und verbindet sich unter Zischen mit Brom zu einer bei 170° siedenden Substanz von der Zusammensetzung $C_3H_5Cl.Br_2$. Mit Chlor dagegen giebt der zwischen 25 und 30° siedende Körper im Schatten Dichlorpropylen, $C_3H_4Cl_2$, welches zwischen 92 und 96° siedet und sich mit Brom zu einem Chlorobromür, $C_3H_4Cl_2Br_2$, verbindet, dessen Siedepunkt zwischen 200 und 205° liegt. Der flüchtige Körper ist also identisch mit dem Chlorpropylen, welches durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Methylchloracetol (C.-Bl. 1872. 420) und auf Propylenchlorür erhalten wird. Hieraus ergiebt sich die Constitution des Chlorbrompropylens. Da nämlich das Chlorpropylen zugleich von dem Methylchloracetol und dem Propylenchlorür derivirt, so muss seine Formel durch $CH_3.CCl.CH_2$ dargestellt werden. Von den beiden Formeln, welche man dem Chlorobromür geben könnte: $CH_3.CHBr.CH_2Cl$ und $CH_3.CHCl.CH_2Br$ ist die erstere wegen der Umbildung in Chlorpropylen ausgeschlossen und daher bleibt nur die zweite übrig. (Die Vff. wollten versuchen, ob die Methode der Darstellung des Chlorbrompropylens sich verallgemeinern liesse, und liessen deshalb Quecksilberchlorid auf Aethylenbromür und Amylenbromür einwirken, doch mit negativem Resultate: Im ersteren Falle bildete sich nur *Aethylenchlorür*, siedend bei 84°; im letzteren trat Schwärzung des Gemenges ein und eine Trennung der entstandenen Producte war unmöglich.)

Wenn man nach Simpson Chlorjod auf Propylengas einwirken lässt, so bildet sich dabei ein jodhaltiger Körper (C.-Bl. 1862. 799), welcher als farblose, nicht destillirbare Flüssigkeit erscheint und sich durch alkoholisches Kali in Jodkalium und eine sehr flüchtige Flüssigkeit spaltet, welche wahrscheinlich Allylchlorür, C_3H_5Cl, ist. Die Vff. erhielten, als sie in eine wässrige conc. Lösung von Chlorjod Propylengas einleiteten, reichliche Mengen von *Chlorjodpropylen*, C_3H_6ClJ, welches vollkommen farblos und bei gewöhnlichem Drucke ohne Zersetzung destillirbar ist; Siedep. 149°, spec. Gew. 1,933 bei 0° u. 1,889 bei 25°. Es wurde mit alkoholischem Kali behandelt und darauf destillirt; man erhielt als Destillat durch Abkühlung mit Eis eine bei 25—28° siedende Substanz, welche, mit Brom behandelt, ein bei 170° siedendes Chlorpropylenbromür liefert, also identisch ist mit dem Chlorpropylen aus Methylchloracetol. Hieraus ergiebt sich für das Chlorjodpropylen die Formel $CH_3.CHCl.CH_2J$. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **17**. 532.)

P. Schützenberger, Ueber die *Einwirkung von Platinschwamm auf Phosphorpentachlorid.* Vf. hat seine vor 2 Jahren begonnenen Untersuchungen (C.-Bl. 1870. 456) fortgesetzt. Er hat jetzt die Verbindung $PCl_3,PtCl_2$ krystallisirt erhalten und macht genauere Angaben über den Körper $P_2Cl_6,PtCl_2$, die aus beiden Chloriden entstehenden Säuren, sowie die entsprechenden Methyl- und Aethyläther, von denen einige sich durch ihre Krystallisationsfähigkeit auszeichnen. Behandelt man die beiden Chloride direct mit Wasser, so findet eine tiefer eingreifende Zersetzung Statt; man erhält alsdann aus $P_2Cl_6.PtCl_2$ den Körper $P_2H_5O_6,PtCl$, welcher bei 100° H_2O verliert und zu $P_2H_3O_5,PtCl$ wird. Weitere Untersuchungen über diese Verbindungen haben Folgendes ergeben. Der früher erwähnte Körper $P(C_2H_5O)_3,PtCl_2$ verbindet sich mit Dreifach-Chlorphosphor zu $P(C_2H_5O)_3PtCl_2,PCl_3$, welche Verbindung mit Methylalkohol $P(C_2H_5O)_3PtCl_2,P(CH_3O)_3$ erzeugt. Die entsprechende Aethylverbindung enthält $P(C_2H_5O)_3PtCl_2,P(C_2H_5O)_3$. Die Verbindung $P(C_2H_5O)_3PtCl_2$ fixirt direct Kohlenoxyd oder Aethylen und liefert die Körper $P(C_2H_5O)_3PtCl_2,CO$ u. $P(C_2H_5O)_3PtCl_2,C_2H_4$. Die Verbindung $PCl_3,PtCl_2$, Ausgangspunkt aller dieser Substanzen, absorbirt Chlor und erzeugt einen Körper, der leichter schmilzt: $PCl_3,PtCl_4$. Die Verbindung $P(C_2H_5O)_3PtCl_2$ wirkt direct auf Toluidin und liefert schöne grosse Prismen von der Formel $P(C_2H_5O)_3(C_7H_9N)PtCl_2$. Das entsprechende Hydrat bildet eine weisse Masse, die $P(C_2H_5O)_3(C_7H_9N)PtCl,OH$ enthält. Ammoniak verhält sich etwas anders; die Verbindung $P(C_2H_5O)_3PtCl_2$ nimmt direct 2 Mol. Ammoniak auf. Der Körper $P_2(C_2H_5O)_3PtCl_2$ fixirt ebenfalls $2NH_3$. (Ber. Chem. Ges. **5**. 222. 535.)

G. Saillard hat auf das *Chlorhydrat* der Base $P(C_2H_5O)_3.C_7H_9N.PtCl_2$, welches in farblosen prismatischen, in Wasser und Aether sehr wenig, in Alkohol leicht löslichen Nadeln krystallisirt, *Kalihydrat* einwirken lassen und erhielt das entsprechende *Hydroxylderivat* $P(C_2H_5O)_3C_7H_9N.Pt(HO)_2$. (C. r. **74**. 1526.)

Schlagdenhauffen hat durch Erhitzen von *Weinsäure mit Glycerin* ein Glycerid der Brenztraubensäure, *Pyruvin*, erhalten. Die Temperatur, bei welcher er operirte, war höher, als die zur Bildung der Glycerinweinsäure erforderliche. Wenn man das Gemenge in einer Retorte erhitzt, so bemerkt man in einem bestimmten Momente, dass der Hals der Vorlage sich mit hübschen Krystallen bekleidet. Die neue Verbindung ist ein Glycerid von der Zusammensetzung $C_3H_5\{(OH)_2O.C_3H_3O_2$. Sie sublimirt bei der Temperatur des Wasserbades in glänzenden Blättern, die bei 78° schmelzen, in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und besonders in Chloroform löslich sind. Wasser löst es unter Zersetzung. Die

Anfangs neutrale Flüssigkeit wird rasch sauer. Sie siedet bei 242°, aber während des Siedens ändert sie die Farbe und wird sauer. (C. r. **74**. 669; Ztschr. Chem. [N. F.] **7**. 701.)

G. Bouchardat, Ueber eine *neue organische Base*, abgeleitet von den Zuckern. Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffäther des Dulcits, $C_{12}H_{14}O_{12}$, erhielt Vf. eine starke alkalische Base, das *Dulcitamin*, $C_{12}H_{15}NO_{10}$. Die Chlorwasserstoffverbindung dieser Base erhält man, wenn man einen Theil Chlorwasserstoffdulcitan, $C_{12}H_{11}ClO_8$, mit 10 Thln. Alkohol, der mit Ammoniak gesättigt ist, 6 Stunden lang auf 100° erhitzt; diese Verbindung bildet lange Nadeln und entsteht nach der Gleichung

$$C_{12}H_{11}ClO_8 + H_2O_2 + NH_3 = C_{12}H_{15}NO_8HCl$$

durch einfache Addition; sie ist in Aetheralkohol sehr wenig, in Alkohol und Wasser dagegen sehr leicht löslich. Die wässrige Lösung ist neutral gegen Lackmuspapier u. besitzt einen kaum zuckerartigen Geschmack. Mit Silberoxyd und Wasser geht das Chlorhydrat in freies Dulcitamin über. Dasselbe verdrängt das Ammoniak aus seinen Verbindungen, bläut Lackmuspapier lebhaft, zieht Kohlens. aus der Luft an und wird durch Abdampfen seiner Lösung in Form eines krystallisirbaren, sehr dicken Syrups erhalten; es bildet mit Säuren schwer krystallisirbare neutrale Salze. Die Base entsteht auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Zweifachchlor- oder Zweifachbromwasserstoffdulcit, nicht aber aus dem Vierfachbromwasserstoffdulcitan. — Das Chlorwasserstoffdulcitamin giebt mit Platinchlorid ein in Wasser und absolutem Alkohol sehr leicht lösliches, in Aether unlösliches Platindoppelsalz, $C_{12}H_{15}NO_{10}HClPtCl_2$, welches beim Erhitzen schmilzt und dabei Dämpfe entwickelt, deren Geruch zu gleicher Zeit an verbrannten Zucker und verbranntes Horn erinnert. Mit Goldchlorür existirt ebenfalls ein Doppelsalz, welches indess schwer krystallisirbar ist. Das Dulcitamin steht in Folge aller seiner Eigenschaften dem *Glyceramin*, $C_6H_9NO_4$, sehr nahe und auch die Bildungsweise beider Körper ist die gleiche. Hierdurch sind neue Beziehungen zwischen dem dreiatomigen Alkohol, dem Glycerin und dem sechsatomigen Alkohol, dem Dulcit, aufgedeckt (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **17**. 539.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

Zincke, Ueber *Benzylisoxylol* und *Benzylparaxylol*. Beide Körper wurden durch Erhitzen eines Gemisches von Benzylchlorid und den entsprechenden Xylolen mit Zink dargestellt. Die beiden Xylole waren aus dem Handel bezogen, aber doch nahezu rein, wovon sich der Vortragende durch Oxydationsversuche überzeugte. Das Benzylisoxylol, $ЄH_5—ЄH_2—Є_6H_3{ЄH_3 \atop ЄH_3}$, bildet eine farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, welche unter 760 Mmtr. bei 295—296° siedet und bei —20° noch nicht erstarrte. Das Benzylparaxylol hat ähnliche Eigenschaften, es siedet aber etwas niedriger, bei 293,5—294,5°. Beim Erhitzen mit chroms. Kali und Schwefelsäure geht das Benzylisoxylol in Benzoylisophtalsäure, $Є_6H_5ЄΘ—Є_6H_3{ЄΘ_2H \atop ЄΘ_2H}$, über, eine Säure, welche in Wasser, Chloroform, Benzol schwer löslich, in Alkohol, Aether, Eisessig löslich ist. Aus ihrer alkoholischen Lösung wird sie durch Zusatz von Wasser in dicken Krystallkrusten abgeschieden; ihr Schmelzp. liegt bei 278—280°. Das Baryt- und das Kalksalz sind in kaltem Wasser schwerer löslich als in heissem. Durch Erhitzen mit Zink und Salzsäure geht die Säure nicht in Benzhydrylisophtalsäure über, es bildet sich vielmehr eine Säure von der Formel $Є_{15}H_{10}Θ_4$, die der Vortragende bis auf Weiteres für eine *Aldehydsäure*, für $Є_6H_5—ЄΘ—Є_6H_3{ЄΘH \atop ЄΘ_2H}$ hält. Dieselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen glänzenden Nadeln, welche bei 206—207° schmelzen. Das Barytsalz ist in kaltem Wasser schwerer löslich als in heissem. Mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, giebt die Säure anscheinend sehr complicirte Producte. (Naturforscher-Versamml. zu Leipzig).

H. Hübner und **C. Heinzerling,** Ueber die *Natur einiger Bromsalicylsäuren*. Es wurden die Oxybrombenzoësäuren aus den beiden Bromnitrobenzoësäuren untersucht. Die *α-Bromoxybenzoës.* aus der α-Bromnitrobenzoësäure ist sehr schwer zu erhalten, da sie höchst leicht bei der Bildung zerlegt wird und man schwer reichliche Mengen von der α-Bromnitrosäure zur Verfügung hat, weil bekanntlich sehr viel weniger α als β-Bromnitrobenzoësäure bei ihrer Darstellung aus Brombenzoësäure gewonnen wird. Die Säure wurde erhalten aus einer sehr verdünnten mit Salzs. versetzten Lösung der α-Bromamidobenzoës. und der nöthigen Menge von salpetrigs. Kali. Die sehr lösliche Säure scheidet sich aus der bei 100° eingedampften Lösung in kleinen Nadeln ab, die umkrystallisirt bei 219—220° schmelzen, auch nach der Verflüchtigung durch Papier. Eisenchlorid färbt die verdünnte Säurelösung dunkel rothblau. Die Lösung des Ammoniumsalzes der Säure giebt mit essigs. Blei einen weissen Niederschlag, dessen Bleibestimmung zur Formel $Є_6H_3Br.ΘH.ЄΘΘ)_2Pb$ führte. — Die *β-Bromoxybenzoësäure* ist leichtrr zu erhalten. Sie wurde aus der β-Bromamidobenzoësäure in derselben Art wie die α-Säure dargestellt. Wird die Stickstoffentwickelung in der verdünnten erwärmten Lösung schwächer und beginnt sich diese gelb zu färben, so lässt

man schnell erkalten. Die β-Bromoxybenzoës. scheidet sich dann in langen Nadeln ab. Der Schmelzp. derselben liegt bei 164—165°. Die wässrige Lösung wird von Eisenchlorid rothblau gefärbt. Mit Wasserdämpfen ist sie wenig flüchtig. Die Alkalisalze der Säure sind sehr löslich. Das *Bariumsalz*, $(C_6H_3Br.OH.COO)_2Ba$, bildet farblose Nadeln. Eine Wasserbestimmung konnte vorläufig nicht ausgeführt werden. Das *Bleisalz*, $(C_6H_3Br.OH.COO)_2Pb$, fällt aus ziemlich gesättigten Lösungen des Bariumsalzes durch gesättigte Lösungen von essigs. Blei. Das Salz bildet eine weisse, wasserfreie Masse, die in kaltem und heissem Wasser schwer löslich ist. Ein in Nadeln krystallisirendes basisches Bleis., $C_6H_3Br\begin{matrix}COO\\O\end{matrix}\Big\}Pb$ scheidet sich aus verdünnten Lösungen vom Bariumsalz und essigsaurem Blei beim Eindampfen ab. Das *Silbersalz*, $(C_6H_3Br.OH.COO)_2Ag$, bildet einen weissen in Wasser unlöslichen Niederschlag, der aus dem Ammonsalz mit salpeters. Silber entsteht. Das *Kupfersalz*, $(C_6H_3Br.OH.COO)_2Cu$, krystallisirt aus verdünnten Lösungen in Tafeln aus, dagegen fällt eine gesättigte Lösung von essigs. Kupfer aus dem Barium- oder Ammoniumsalze der β-Bromoxybenzoësäure einen gelbgrünen Niederschlag. Bis jetzt ist dieser Niederschlag nur analysirt worden. Diese β-Bromoxybenzoësäure ist wohl unzweifelhaft identisch mit der von Henry aus der Salicyls. und Bromphosphor dargestellten Bromsalicyls., wie dies aus dem gemeinsamen Schmelzp. folgt. Da es den Vff. unzweifelhaft schien, dass freies Brom ebenso wie Bromphosphor auf Salicyls. wirken wird, so haben sie zur Vergleichung die unter diesen Umständen entstehende und so gut wie gar nicht bekannte Säure untersucht. Zur Gewinnung der Bromsalicyls. wurde die fein geriebene Salicyls. in viel Schwefelkohlenstoff eingetragen, in welchem etwas mehr als die nöthige Menge Brom aufgelöst war. Nach 3—4 Stunden ist ein Atom Brom in der Kälte für Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes und dem Umkrystallisiren der Säure aus kochendem Wasser erhält man sie in zolllangen derben Nadeln rein. Sie zeigt den Schmelzp. von 164—165°. Die Bereitungsweise ist sehr einfach und erlaubt die Säure in beliebig grosser Menge rein darzustellen. Es ist dies nicht unwichtig, da diese Säure wegen ihrer Bildung aus der genau gekannten β-Bromnitrobenzoës. zu beachtenswerthen theoretischen Untersuchungen z. B. über Phenolabkömmlinge benutzt werden kann. Der eine von den Vff. wird hierauf bei der Besprechung theilweise schon veröffentlichter Versuche über Nitrophenole (C.-Bl. 1872. 165) und deren Fortsetzung zurückkommen. Das *Bariumsalz*, $(C_6H_3Br.OH.COO)_2Ba + 3H_2O$, dieser Bromsalicylsäure bildet farblose, glänzende, leichtlösliche Nadeln. Das *Bleisalz* bildet einen weissen Niederschlag. Aus der Mutterlauge desselben setzen sich beim Eindampfen Krystallnadeln ab. Das *Kupfersalz*, $(C_6H_3Br.OH.COO)_2Cu$, ist ein grüngelber Niederschlag. Der Umstand, dass die Bromorthooxybenzoës. aus der β-Bromnitrobenzoës. gleich der aus Brom- und Orthooxybenzoës. ist, lehrt aber, da in der Benzoës. durch die negativen Grundstoffe und Gruppen (Br, NO_2) zunächst die Meta- (1 : 3) und dann die Ortho- (1 : 2) Stelle ersetzt wird, dass, wenn die Meta-Stelle ersetzt ist, die Orthostelle besetzt wird und umgekehrt, also der Wasserstoff dieser Stellen am leichtesten vertreten wird durch das Brom oder Chlor wie durch die Nitrogruppe. Dies war früher an der Orthochlormetanitro- (H. und Biedermann, Ann. Chem. Pharm. **147.** 258) und der Metabromorthonitro-Benzoësäure (H. und Petermann, Ann. Chem. Pharm. **149.** 130) nachgewiesen worden, hier folgt dasselbe für die schwach negative Gruppe OH aus diesen Bildungen der Orthooxymetabrombenzoësäuren. Endlich seien hier einige bisher noch nicht untersuchte Salze der α-Bromamidobenzoës. aufgeführt. Das *Silbersalz*, $(C_6H_3Br.NH_2.COO)_2Ag$, entsteht aus dem Ammonsalz mit salpeters. Silber und krystallisirt aus Wasser in langen, farblosen, nicht leicht löslichen Nadeln. Das *Bleisalz*, $(C_6H_3Br.NH_2.COO)_2Pb$, bildet einen weissen Niederschlag, der in kaltem und warmem Wasser unlöslich ist. (Zeitschrift Chem. [N. F.] **7.** 709.)

G. Vogt u. **A. Henninger,** Ueber die *Synthese des Orcins* und über einige *Sulphoderivate des Toluols.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **17.** 541; S. das ausführl. Referat in dieser Nummer.)

Ed. Grimaux, Ueber *aromatische Glykole.* (Ann. Chim. Phys. [4] **26.** 331; C.-Bl. 1870. 435; 1872. 6.)

E. Ador, Untersuchungen über das *Phtalyl.* (Arch. sc. phys. et nat. **43.** 117; C.-Bl. 1870. 436; 1871. 469.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Boussingault, *Zuckerartige Substanz* auf den Blättern der Linde. (Ann. Chim. Phys. [4] **25.** 5; C.-Bl. 1872. 246.)

C. Roucher, Ueber das *japanesische Pflanzenwachs* und die Anwendung desselben in der Pharmacie. (Journ. Pharm. Chim. [4] **16.** 20.)

Buignet berichtet über das *Digitalin.* (Journ. Pharm. Chim. [4] **15.** 192.)

Boussingault, Ueber die *Gährung der Früchte.* (Ann. Chim. Phys. [4] **26.** 362.)

Boussingault, Ueber das *Aussehen der Milch unter dem Mikroskop*, vor und nach

dem Butterschlagen und Abrahmen. (Polyt. Journal **205.** 65; Ann. Chim. Phys. [4] **25.** 382.)

Boussingault, Ueber die Vertheilung des *Eisens in den Bestandtheilen des Blutes.* Es wurden gefunden in 100 Th. trocknen Fibrins 0,0466 Fe, trockner Blutkörperchen 0,350 Fe, und trocknen Albumins 0,0863 Fe. Die Blutkügelchen enthalten also 7 Mal soviel Eisen als Fibrin und viermal soviel als das Albumin. (C. r. **75.** 229.)

Rabuteau, Untersuchungen über das *physiologische Verhalten der Chinasäure und des Eisenchlorids im Organismus.* Die Chinasäure übt keine physiologische Wirkung aus. Sie wird wie fast alle vegetabilischen Säuren im Organismus verbrannt.. Ihre Alkalisalze verwandeln sich in Dicarbonate, welche den Urin alkalisch machen, wenn sie in hinreichender Menge, z. B. täglich 5—6 Grm. gegeben werden. Ueber das Eisenchlorid hat Vf. schon früher angegeben, dass es sich in Berührung mit Eiweissstoffen und verschiedenen anderen organischen Substanzen reducirt und dass deshalb im Organismus ein gleicher Vorgang stattfinden wird. Neue Untersuchungen haben dies bestätigt. (C. r. **75.** 219.)

Oré liefert noch eine vierte Fortsetzung seiner Versuche über das Verhalten des *Strychnins als Gegengift des Chlorals* (C.-Bl. 1872. 504) und kommt wieder zu demselben Resultate wie früher. (C. r. **75.** 215.)

Melsens, Ueber das Verhalten des *jodsauren Kalis im thierischen Organismus.* Das jods. Kali wird im thierischen Organismus reducirt und in Jodkalium verwandelt. Das Jodkalium für sich ist ein unschädliches Mittel, während das jods. Kali sich wie ein wirkliches Gift verhält. (Ann. Chim. Phys. [4] **25.** 157.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Daubrée liefert eine Fortsetzung von seinen Untersuchungen der *Meteoriten von Ovifak* (C.-Bl. 1872. 521), besonders mit Bezug auf deren Gehalt an Kohlenstoff und löslichen Salzen, und knüpft daran geologische Betrachtungen. (C. r. **75.** 240.)

Daubrée, Ueber die Auffindung eines zweiten am 23. Juni 1872 in dem Canton Saint-Amand (Loire-et-Chaire) gefallenen *Meteoriten.* (C. r. **75.** 308.)

Charles Upham Shepard, Ueber ein im Eldoradodistrict (Californien) aufgefundenes *Meteoreisen.* Dasselbe wiegt 85 Pfd., hat das spec. Gew. 7,80 und besteht aus 88,02 Eisen, 8,88 Nickel und 3,50 einer unlöslichen Masse, welche ein Gemisch von Eisenoxyd und Eisenoxydul mit silberglänzenden Partikeln eines phosphorhaltigen Minerals (Schreibersit) ist. (Sill. Amer. J. [3] **3.** 438.)

Gorceix, Ueber die *Gasentwickelung bei der Eruption auf Santorin.* (C. r. **75.** 270.)

7. Analytische Chemie.

P. Thenard schlägt zur *Bestimmung von Ozon* vor, dasselbe auf eine titrirte Lösung von arseniger Säure in Salzsäure einwirken zu lassen und mit übermangans. Kali dagegen zu titriren. Er beschreibt das Verfahren und die möglichen Fehlerquellen genau. (C. r. **75.** 174.)

J. A. Wanklyn, Ueber *Wasseranalysen.* (Philosoph. Magaz. [4] **43.** 525.)

Himly, Ueber die Bestimmung von *Kohlensäure im Meerwasser.* Nach Versuchen von **Jacobsen** in Kiel lässt sich die Kohlens. aus dem Meerwasser weder durch Kochen im Vacuum noch bei 100° unter gewöhnlichem Luftdruck austreiben. Man erhält auf diese Weise immer nur einen kleinen Theil der in dem Wasser enthaltenen freien Kohlensäure; erst wenn ungefähr $^2/_3$ der Flüssigkeit überdestillirt sind, tritt eine lebhafte Gasentwickelung ein und der grössere Theil Kohlens. entweicht rasch. Dieses Verhalten macht es unmöglich die Kohlens. im Meerwasser auf gasometrischem Wege zu bestimmen. Vf. empfiehlt daher folgendes Verfahren. Man setzt zu 1 Ltr. Meerwasser eine überschüssige Menge von Barytwasser oder eines mit Ammoniak übersättigten löslichen Bariumsalzes und lässt den aus schwefels. und kohlens. Baryt bestehenden Niederschlag sich absetzen, während man den Zutritt der Luft abhält. Dann hebt man $^9/_{10}$ der klaren Flüssigkeit heraus und bestimmt in derselben den Baryt, woraus man die in dem letzten Zehntel der Flüssigkeit gelöste Barytmenge berechnet. Dann setzt man zu dem unter der Flüssigkeit befindlichen gemischten Niederschlag Salzsäure, um den kohlens. Baryt zu lösen, filtrirt und bestimmt in dem Filtrat die ganze Barytmenge, wonach man durch Differenz die Menge des kohlens. Baryts und hieraus die Kohlens. berechnet. Um bei dem Auffangen des Meerwassers Kohlensäureverlust zu vermeiden, hat Vf. einen Apparat construirt, welcher gestattet, unter Wasser in der gewünschten Tiefe das Reagens dem Wasser gleich zuzufügen. (Journ. Chem. Soc. [2] **10.** 455.)

G. Ville giebt Mittheilungen über die *Analyse natürlicher und künstlicher Phosphate,* welche nichts Neues erhalten. (C. r. **75.** 344.)

Aug. Houzeau, Zur Geschichte der *Salpeterbildung.* Zusammensetzung des Bodens von Tantah (Unterägypten). (Ann. Chim. Phys. [4] **25.** 161.)

Delesse, *Lithologie des Meeresgrundes*. (Arch. sc. phys. et nat. **43**. 245.)

N. Gréhant, *Bestimmung des Harnstoffes*. Die empfindlichste und genaueste Methode hierzu besteht nach dem Vf. in der Zersetzung des Harnstoffes durch das Millon'sche Reagens, Extraction der dabei entwickelten Gase durch die Quecksilberluftpumpe und Bestimmung derselben. Als Reactionsgefäss dient eine Glasröhre von 1 Mtr. Länge und 3 Ctmtr. Weite, welche in passender Weise mit der Quecksilberluftpumpe in Verbindung gesetzt werden kann. Man evacuirt, bringt dann die Harnstofflösung u. zuletzt das Reagens (bereitet durch Auflösen von 2 C.-C. Quecksilber in 100 C.-C. reiner Salpeters.) hinein, pumpt die dabei entwickelten Gase aus und fängt dieselben über Quecksilber in Röhren auf. Sie bestehen aus einem Gemenge von Kohlensäure, Stickoxyd und Stickstoff. Die Kohlens. wird durch Kali, das Stickoxyd durch Eisenvitriollösung absorbirt, der Stickstoff bleibt übrig. Hieraus berechnet man, wie Vf. genauer ausführt, den Harnstoff. (C. r. **75**. 143.)

Fleury, Allgemeine Methode zur *Auffindung der näheren Bestandtheile in Pflanzen*. (Journ. Pharm. Chim. [4] **16**. 10.)

8. Technische Chemie.

Max Schaffner, Ueber die *Darstellung des Thalliums* im Grossen. Als Rohmaterial diente der Flugstaub, welcher bei der Röstung von Schwefelkiesen in der Aussiger chemischen Fabrik entstanden war. Die Schwefelkiese, welche zum Zwecke der Schwefelsäurefabrication abgeröstet wurden, kamen von der Grube Sicilia bei Meggen in Westphalen. Die Gase vom Kiesofen wurden nicht, wie es häufig geschieht, direct in die Bleikammer geführt, sondern mussten erst eine geräumige gemauerte Kammer passiren, und hier fand der Flugstaub Gelegenheit, sich abzulagern. Die zur Oxydation der schwefligen Säure nöthige Salpetersäure wurde erst in der Bleikammer zugefügt, so dass also der Flugstaub den Einflüssen der Salpetersäuregase nicht ausgesetzt war. Der Flugstaub ist durch Eisenoxyd roth gefärbt, enthält viel arsenige Säure, schwefels. Eisenoxyd, kleine Mengen von Zinkoxyd, Bleioxyd, Spuren von Antimon und Silber, schwefels. Thalliumoxydul u. s. w. An den Wänden der Kammer sassen ferner Krystalle, welche man Anfangs für arsenige Säure hielt, die sich aber als die von Reich in Freiberg entdeckte Verbindung von arseniger Säure mit wasserfreier Schwefels herausstellten. Um aus diesem Material das Thallium darzustellen, wählte man die von Köhler und W. Crookes vorgeschlagenen Methoden, und zwar wurde dasjenige, was von diesen Methoden für die Darstellung im Grossen am geeignetsten erschien, combinirt. Der Chemiker der Fabrik, Dr. Henkel, verarbeitete auf diese Weise in kurzer Zeit etwa 25 Cntr. Flugstaub. Der Flugstaub wurde in einen geräumigen Holzbottich gebracht, mit Wasser übergossen und mittels Einleitens von Dampf ausgekocht. Besser ist es, nach dem Wasser gleich ein wenig Schwefelsäure zuzusetzen, weil sonst ein Theil des Thalliums ungelöst bleibt. Es scheint nämlich, dass ein Theil des Thalliums als basischschwefelsaures Salz vorhanden ist. Man lässt die Flüssigkeit sich klären und zieht sie mit dem Heber ab, oder filtrirt durch Baumwollzeug. Der Rückstand wird nochmals auf gleiche Weise ausgekocht, und die klare Flüssigkeit abgezogen und mit der ersten vereinigt. Man fällt nun das Thallium mit Salzsäure als Chlorür aus. Der Niederschlag, welcher noch sehr unrein und röthlich gefärbt ist, wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und sodann durch Eintragen in heisse conc. Schwefels. in schwefels. Salz verwandelt; das Erhitzen setzt man so lange fort, bis alle überschüssige Schwefels. verjagt ist. Das schwefels. Salz wird in Wasser gelöst, filtrirt und nun abermals mit Salzs. versetzt, die jetzt ziemlich reines Chlorthallium fällt. Sollte das Chlorthallium noch nicht rein genug sein, namentlich noch viel Arsen enthalten, so muss die Operation nochmals wiederholt werden. Will man die letzte Spur Arsen entfernen, so muss man Schwefelwasserstoff mit zu Hülfe nehmen. Man leitet in die saure Auflösung des schwefels. Thalliumoxyduls Schwefelwasserstoff; es fällt dann das Arsen mit geringen Mengen von Thallium aus, und der Schwefelwasserstoffniederschlag hat eine orangerothe Farbe. Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit Salzsäure und erhält dann reines Chlorthallium, welches auf oben angeführte Weise in schwefels. Salz verwandelt wird. Das schwefels. Salz wird mit metallischem Zink reducirt; die Reduction ist in wenigen Stunden vollendet. Zu diesem Zwecke bringt man die Lösung des schwefels. Salzes in eine Porcellan- oder Thonschale und stellt Platten von reinem Zink hinein. Der erhaltene Metallschwamm wird mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen, zwischen Filtrirpapier gepresst und sodann in einem eisernen oder Porcellantiegel über der Gaslampe eingeschmolzen, indem man zur Verhinderung der Oxydation Wasserstoffgas oder Leuchtgas einleitet. Man muss sich natürlich vor zu starkem Erhitzen hüten, indem sich sonst Thallium verflüchtigen würde. Das geschmolzene Metall, welches ein dem des Quecksilbers ähnliches Aussehen hat, wird sodann in Stängelchen gegossen, damit es ein elegantes Aussehen erhalte; die Formen hierzu können von mehrfach aufgerolltem Papier sein. Sehr schöne Krystalle von Thalliummetall, die namentlich einen prächtigen Metallglanz zeigen, erhält man nach dem Verfahren von Wöhler. Man hängt in die Thalliumlösung einen weiten Glascylinder, etwa ein Becherglas, von dem man den Boden abge-

sprengt hat, bindet denselben an einem Ende mit Blase zu, und hängt diesen Cylinder in die Thalliumlösung; man füllt den Cylinder bis zum Niveau der äusseren Lösung mit angesäuertem Wasser; in dieses wird eine Zinkplatte gehängt; man verbindet die Zinkplatte mit einem Platindraht, der in die Thalliumlösung taucht, führt diesen Platindraht bis unter die Blase und biegt ihn hier spiralförmig. Das Thallium wird in luftfreiem (ausgekochtem) Wasser aufbewahrt; es hält sich darin ziemlich gut; man schliesst das Glas, während das Wasser noch kocht. Nach kurzer Zeit reagirt aber das Wasser dennoch etwas alkalisch. (WAGNER's Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie für 1871. S. 1; Polyt. Journ. **205.** 55.)

Sacc, Ueber *Aufbewahrung von Nahrungsmitteln durch essigsaures Natron.* (C. r. **75.** 195.)

Pasteur, Ueber die *Verbesserung des Weines durch Erhitzen.* Vf. hat verschiedene Weinsorten vor längerer Zeit erhitzt und neuerlich dieselben vergleichsweise mit nicht erhitzten Weinen derselben Sorte in Bezug auf Geschmack und Aussehen von einer Commission prüfen lassen und theilt die Resultate dieser Prüfung mit. (C. r. **75.** 303.)

Charles H. Mitchel, Ueber *Schiessbaumwolle und Schiessbaumwollenpräparate.* Vf. giebt folgende Vorschrift zur Darstellung einer Schiessbaumwolle, welche gleichzeitig die grösste explosive Kraft und die stärkste Löslichkeit besitzt. 2 Thle. Baumwolle werden mit 1 Thle. kohlens. Kali und 100 Thln. Wasser mehrere Stunden lang unter Ersetzung des verdampfenden Wassers gekocht, ausgewaschen und getrocknet. Dann werden 7 Thle. der so gereinigten Baumwolle mit einer Mischung von 4 Thln. untersalpetersäurehaltiger Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. und 4 Thln. conc. Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew., nachdem solche auf etwa 27° abgekühlt ist, in einen geräumigen Steintopf gebracht und damit 4 Tage an einem kühlen Orte hingestellt, dann mit heissem Wasser ausgewaschen und in einem Percolator mit destillirtem Wasser so lange behandelt, bis das Waschwasser sich mit Chlorbariumlösung nicht mehr trübt, dann ausgedrückt und getrocknet. Man erhält so 11 Thle. einer vollkommen weissen Schiessbaumwolle, die beim Verpuffen keine Asche zurücklässt und sich in Aether, Essigäther, krystallisirter Essigsäure und Mischungen von Aether und Alkohol mit Leichtigkeit löst. Noch besser wird die Schiessbaumwolle, wenn man mit der so bereiteten die Behandlung mit dem Säuregemische wiederholt. Hierauf folgt die Zusammensetzung verschiedener pharmaceutischer Collodionpräparate. (Amer. J. Pharm. [4] **2.** 241.)

Stuart Wortley's *Emulsions-Verfahren.* (Phot. Arch. **13.** 117.)

Girard u. **de Laire**, Ueber die *Fabrication der Anilinfarben.* Bemerkung gegen die Prioritätsansprüche von LAUTH (C.-Bl. 1872.) (C. r. **75.** 269.)

Ueber die Synthese des Orcins und einige Derivate des Toluols,

von

G. VOGT und A. HENNINGER.

Das Orcin, die Base der Flechtenfarbstoffe ist seit seiner Entdeckung durch ROBIQUET ein Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Die Formel, welche GERHARDT 1845 dafür aufstellte, gestattet, es als ein Homologes des Resorcins oder eines seiner Isomeren zu betrachten. Die Untersuchungen von DE LUYNES haben in der That dargethan, dass es 2 Atome Wasserstoff, der durch alkoholische oder saure Radicale ersetzbar ist, enthält und dass die Körper, welche aus dieser Substitution hervorgehen, Aether sind. Indess widersprechen einige Beobachtungen DE LUYNES' dieser Auffassung und neue Untersuchungen waren nöthig, um die Constitution des Orcins ausser Zweifel zu setzen. Die Vff. haben deshalb versucht, den Körper auf synthetischem Wege darzustellen und gelangten zum Ziele, indem sie dabei von einem Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers, dem Chlortoluol oder Methylbenzol, $C_6H_5.CH_3$, ausgingen.

Indem sie successive an Stelle von 2 Wasserstoffatomen der Phenylgruppe des Toluols 1 Atom Chlor und einen Schwefelsäurerest SO_3H einführten, erhielten sie eine Säure von der Zusammensetzung $C_6H_5\{CH_3.Cl.SO_3H$, welche, mit Kali geschmolzen, das Chlor und den Schwefelsäurerest gegen Hydroxyl austauscht und

damit ein *Diphenol*, $C_6H_3\{CH_3(OH)_2$, liefert, welches identisch mit dem natürlichen Orcin ist.

Das Chlortoluol, der Ausgangspunkt dieser Untersuchung, wurde durch Einwirkung von Chlor auf Toluol unter Hinzufügung von etwas Jod bereitet; es destillirte bei 157—159°. Wenn man diesen Körper mit seinem 2—3 fachen Gewichte gewöhnlicher Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt, so verschwindet er nach einigen Stunden. Das Product der Reaction bildet eine dicke braune Flüssigkeit, welche überschüssige conc. Schwefels. und 2 isomere Sulphosäuren des Toluols $C_7H_6\{Cl.SO_3H$ enthält. Die Vff. nennen dieselben *α- und β-chlorkresylschweflige Säure:*

$$C_7H_7Cl + SO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} = C_7H_6\begin{cases}Cl\\SO_2\end{cases}.OH + H_2O.$$

Man verdünnt das Product der Reaction mit viel Wasser und fügt eine hinreichende Menge von in Wasser vertheiltem kohlens. Baryt hinzu, dass die freie Schwefelsäure vollständig, dagegen von den Sulphosäuren eine kaum wahrnehmbare Menge gesättigt wird. Man erhitzt zum Sieden, filtrirt, fügt Barytwasser bis zur Neutralität hinzu und verdampft. Wenn die Flüssigkeit bis zu einem gewissen Concentrationsgrade gelangt ist, setzen sich nach dem Erkalten schöne Nadeln von α-chlorkresylschwefligs. Barium ab. Die Mutterlauge giebt davon noch mehr, wenn man die Abdampfung weiter fortsetzt und liefert schliesslich krystallinische Körner oder Krusten von β-chlorkresylschwefligs. Barium. Da die Löslichkeit der beiden Salze sehr verschieden ist, so sind die zuerst abgeschiedenen Krystalle des α-Salzes rein.

α-Bariumsalz, $(C_7H_6Cl.SO_3)_2Ba + 2H_2O$. Farblose rhombische Blätter, zu kleinen charakteristischen Gruppen vereinigt, im trocknen Zustande perlmutterglänzend; das Krystallwasser entweicht bei 180°. Das Salz selbst kann, ohne sich zu zersetzen, auf 210° erhitzt werden. Löslichkeit im Wasser 1:175 bei 16°. — *α-Cadmiumsalz*. Platte, in Wasser sehr leicht und auch in Alkohol lösliche Nadeln mit $2H_2O$. — *α-Kaliumsalz*, $C_7H_6Cl.SO_3K + \frac{1}{2}H_2O$. Farblose, perlmutterglänzende Lamellen, ziemlich löslich in Wasser. Giebt das Wasser bei 150° ab, wird bei 22 ° noch nicht zersetzt. — Die *freie α-Säure* bildet sehr zerfliessliche, zu concentrischen Gruppen vereinigte Nadeln.

β-Bariumsalz, $(C_7H_6Cl.SO_3)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$. Kleine Krystallkörner, welche häufig warzenförmig gruppirt sind; weit löslicher als das α-Salz; 1:2 bei 16° u. 1:5 bei 51°. Krystallwasser entweicht bei 170°; das Salz wird bei 220° noch nicht zersetzt.

Einwirkung von Kali auf das α chlorkresylschwefligsaure Kalium. Dieses Salz tauscht mit schmelzendem Kali das Chlor und den Schwefelsäurerest gegen Hydroxyl aus und geht in Orcin über nach:

$$\underset{\text{α-chlorkresyl-schwefligs. Kalium.}}{C_6H_3\begin{cases}CH_3\\Cl\\SO_3K\end{cases}} + 2KHO = \underset{\text{Orcin.}}{C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\\OH\end{cases}} + KCl + \underset{\text{Schwefligs. Kalium.}}{K_2SO_3}$$

Man erhitzt in einer Silberschale 1 Thl. des Kaliumsalzes mit 2 Thln. kaustischem Kali bis zum Schmelzen; die Masse bräunt sich und entwickelt bei 280—300° Wasserstoff. Wenn diese Entwicklung einige Zeit gedauert hat, so unterbricht man die Operation, löst die Masse in Wasser und übersättigt sie mit Chlorwasserstoffsäure. Es entwickelt sich schweflige Säure und etwas kohlige Substanz scheidet sich ab. Man trennt durch Filtriren u. schüttelt die Flüssigkeit mit Benzin, welches die Salicylsäure und das Kresol, welche sich bei der Reaction gebildet haben, beseitigt und fast die ganze Menge des entstandenen Orcins in der Flüssigkeit lässt. Nach dieser Behandlung erschöpft man die Flüssigkeit mit Aether und destillirt die ätherige Lösung: Es bleibt ein brauner syrupartiger Rückstand, welcher aus Orcin, verunreinigt durch harzige dunkelgefärbte Substanzen, besteht. Die Reinigung dieses rohen Orcins bot Anfangs grosse Schwierigkeiten, und nach vielen fruchtlosen Versuchen blieben die Vff. schliesslich bei folgendem Verfahren stehen: Der braune Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, welches 1 Thl. der fremden unlöslichen Stoffe beseitigt; die Lösung wird filtrirt und im Wasserbade in einem Kohlensäurestrome bis zur Syrupsdicke eingedampft. Der Syrup, im Vacuum destillirt, giebt noch Wasser und eine kleine Menge eines Phenolkörpers ab; dann steigt das Thermometer rasch auf 185° und zwischen diesem Punkte und 190° destillirt eine sehr dicke gelbliche Flüssigkeit über, welche schliesslich erstarrt. Diese ist wasserfreies Orcin, welches eine kleine Menge in Wasser unlöslicher Substanzen enthält. Die filtrirte Lösung wird im Vacuum eingedampft und setzt weisse Krystalle von Orcin ab, welche man abpresst und durch Umkrystallisiren aus Wasser oder siedendem Chloroform reinigt.

Das so erhaltene Orcin bildet platte bei 57,1° schmelzende, 1 Mol. Krystallwasser enthaltende und dasselbe bei 100° abgebende Krystalle, welche mit denen des natürlichen Orcins ganz übereinstimmen. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, wenig löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Es giebt mit Wasser eine übersättigte Lösung, welche schwer krystallisirt; aber wenn man ein klein

wenig Orcin hinzufügt, so erstarrt das Ganze zu einer Masse. Die wässrige Lösung des synthetischen Orcins giebt mit Chlorkalk eine dunkelrothe Färbung, welche bald ins Braune übergeht und zuletzt gelb wird; mit Eisenchlorid entseht eine schwarzviolette Färbung. Bei Gegenwart von Luft und Ammoniak nimmt die Lösung eine schön violettrothe Färbung an, welche von Orcin herrührt. Sie reducirt ammoniakalisches Silber und giebt mit basischessigsaurem Blei einen weissen Niederschlag, welcher an der Luft roth wird. Bromwasser bringt in der wässrigen Lösung einen gelblichen Niederschlag von Dibromorcin hervor. Wenngleich das Orcin das Hauptproduct der Einwirkung des schmelzenden Kalis auf das α-chlorkresylschwefligs. Kalium ist, so verläuft dabei, wie bereits oben angedeutet, noch eine secundäre Reaction, deren Producte Kresol- und Salicyls. sind.

Um diese beiden Körper zu isoliren, schüttelt man das Benzin, welches zu ihrer Extraction benutzt wurde, mit einer Lösung von kohlens. Ammoniak, um die Salicylsäure zu entfernen; darauf decantirt man und behandelt den Rückstand mit Kali, welches das Kresol löst. Zur Reinigung scheidet man die Salicyls. aus ihrem Ammoniaksalze ab, krystallisirt sie mehrmals aus Wasser um und sublimirt sie; sie schmilzt bei 157° und besitzt die Zusammensetzung und alle Eigenschaften der Salicylsäure. Mit Hülfe der weiter unten angegebenen Trennungsmethode konnten die Vff. in der Salicylsäure eine kleine Menge von Paraoxybenzoësäure (Schmelzp. 212°) nachweisen. — Was das Kresol betrifft, so scheidet man es aus der kalischen Lösung durch Salzsäure ab, destillirt mit Wasserdämpfen über, erschöpft das Destillat mit Aether und fügt ein wenig kohlensaures Baryt hinzu. Nach dem Verdunsten des Aethers unterwirft man den Rückstand der fractionirten Destillation und erhält bei 195° eine ölige Flüssigkeit, welche nach Kresol riecht und bei —20° noch nicht fest wird. Die Verff. haben sie nicht analysirt, aber aus ihrem Geruche, ihrem Siedepunkte und der Eigenschaft, dass sie mit Bromwasser keinen Niederschlag giebt, als von dem Phenol verschieden erkannt.

Die Entstehung des flüssigen Kresols und der Salicylsäure erklärt sich leicht. Der während des Schmelzens sich entwickelnde Wasserstoff substituirt sich für eine gewisse Menge Chlor in dem Chlorkresylsulphit und gieb Kresylsulphit, $C_6H_4\{CH_3.SO_3K$. Letzteres giebt wie Barth und Wurtz (C.-Bl. 1869. 758; 1870. 371) gezeigt haben, mit schmelzendem Kali Kresol und Salicylsäure. Diese Thatsachen setzen ausser Zweifel, dass das von den Vff. synthetisch bereitete Orcin identisch mit dem Orcin der Flechten ist; sie charakterisiren diesen Körper als ein Diphenol oder ein Oxyphenol, $C_6H_3\{CH_3(OH)_2$, während das Kresol $C_6H_4\{CH_3.OH$ ist. Das Orcin differirt von dem Kresol also nur durch 1 Atom Sauerstoff, welchen es mehr enthält.

Die Theorie der aromatischen Verbindungen lässt die Existenz von 6 isomeren Diphenolen nach der Formel des Orcins voraussehen. Wenn man die Wasserstoffatome des Benzols durch die Ziffern 1, 2, 3, 4, 5, 6 bezeichnet, so sind die folgenden Verbindungen möglich, in denen die Ziffer 1 den Platz der Methylgruppe und die beiden anderen die Stellung der Hydroxyle bezeichnen:

1.2.3., 1.2.4., 1.2.5., 1.2.6., 1.3.4., 1.3.5.

Bis jetzt kannte man nur zwei Oxykresole, das Orcin und das Homopyrocatechin, welches letztere indess wenig untersucht ist. Bei einer so grossen Zahl von Isomeren lässt sich daher unmöglich eine rationelle Formel für das Orcin aufstellen. Das Chlortoluol ist, wie man nach Analogie der nitrirten, bromirten und Sulphoproducte schliessen darf, wahrscheinlich ein Gemenge von Parachlortoluol (1.4) und Metachlortoluol (1.3), welche sich durch Destillation nicht trennen lassen. Es fragt sich daher, von welchem dieser beiden das Orcin derivirt. Die Vff. haben die Frage aufzuklären versucht und ihre Beobachtungen scheinen darauf hinzuweisen, dass das Orcin von dem Metachlortoluol abstammt. Wenn man nun dabei die Entstehung der Salicyls. in Erwägung zieht, so gelangt man für diese letztere zu der Formel 1.3.5. Man weiss, dass die Metaderivate des Toluols sich im Allgemeinen unter dem Einflusse von Chromsäure sehr langsam oxydiren, während die Paraderivate durch dieses Mittel rasch angegriffen werden. Diese Eigenschaft kann benutzt werden, um das Metachlortoluol zu trennen. Die Vff. haben das zwischen 157 u. 159° übergehende Chlortoluol mehrere Tage lang mit einem grossen Ueberschusse von zweifach-chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure erhitzt und dabei das oxydirende Gemenge ein Mal erneuert. Gegen das Ende wurde die Oxydation sehr langsam Man konnte daher annehmen, dass die nicht angegriffene Menge (ungefähr 44 p. c. des in Arbeit genommenen Chlortuols) reich an Metachlortoluol war. Durch Ueberführung in die Sulphosäure und Darstellung des Barytsalzes erhielt man das α-Bariumsalz in grossen Mengen und eine kleinere Menge des β-Salzes als bei Anwendung von rohem Chlortoluol Die α-chlorkresylschweflige Säure u. das Orcin scheinen also von dem Metachlortoluol abzustammen. Gleichwohl wollen die Vff. auf die Formel des Orcins 1.3.5. kein grosses Gewicht legen, denn die

ziemlich hohe Temperatur (280—300°), welche zum Schmelzen des Kali nöthig ist, kann den Molecularzustand verändert haben.

Chlorbenzylschweflige Säure. Die Vff. haben eine dritte Sulphosäure des gechlorten Toluols dargestellt, welche mit den oben beschriebenen Säuren isomer ist. Dieselbe wurde durch Behandlung des gechlorten Benzylchlorürs mit schwefelsaurem Kalium erhalten. Diese Isomerie ist von einer durchaus anderen Art als die der genannten α- und β-Säuren: denn in letzteren ersetzen das Chlor und die Sulphogruppe zwei Wasserstoffe in dem Benzolkern und die Isomerie ist eine Folge der verschiedenen Stellung der Seitenketten. Bei der neuen Säure dagegen substituirt die Gruppe SO_3H 1 Atom Wasserstoff des Methyls im Toluol. Folgende Formeln sollen dies ausdrücken.

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\Cl\\SO_3H\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}CH_2\,SO_3H\\Cl\end{cases}$$

Man leitet Chlor in bei 157—159° siedendes Chlortoluol und unterwirft das Reactionsproduct der fractionirten Destillation. Der Theil, welcher zwischen 212 u. 214° übergeht, ist das gechlorte Benzylchlorür, $C_6H_4\{CH_2Cl.Cl$, und verhält sich wie ein alkoholisches Chlorür. Wenn man es am Rückflusskühler mit einer conc. Lösung von schwefligs. Kali behandelt, so verschwindet es allmälig und die Flüssigkeit ist nachher eine Lösung von Chlorkalium und dem Kalisalze der neuen Säure:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\\Cl\end{cases} + SO_3K_2 = KCl + C_6H_4\begin{cases}CH_2\,SO_3K\\Cl\end{cases}$$

Um diese beiden Salze zu trennen, dampft man die Flüssigkeit zur Trockne und nimmt den Rückstand mit siedendem Alkohol auf, welcher das Chlorobenzylsulphit löst und beim Erkalten in Form von Blättchen abscheidet. Nach Umkrystallisiren aus Wasser erhält man es rein.

Kaliumsalz, $C_6H_4Cl.CH_2.SO_3K + H_2O$. Grosse platte, concentrisch gruppirte Nadeln, ziemlich löslich in kaltem Wasser. Giebt bei 160° sein Krystallwasser ab und stösst bei höherer Temperatur Dämpfe aus, die nach Bittermandelöl riechen. — *Bariumsalz*, $(C_6H_4Cl.CH_2.SO_3)_2Ba + H_2O$. Zu Bündeln gruppirte Nadeln. Verliert bei 160° das Krystallwasser und verhält sich übrigens wie das vorige.

Obgleich diese Salze einen sehr gleichmässigen Charakter zeigen, so bestehen sie doch aus isomeren Gemengen, welche von den beiden Chlortoluolen differiren. Denn mit Kali geschmolzen geben sie Salicyls. und Paraoxybenzoësäure.

Wenn man das Kaliumsalz mit seinem zweifachen Gewichte Kali mischt und damit schmilzt, so bräunt sich die Masse stark und bei 250—260° gehen reichliche Mengen Wasserstoff weg. In dem Reactionsproducte konnten die Vff. keine phenolartigen Substanzen nachweisen, sondern nur Salicyls. und Paraoxybenzoës. Der Körper $C_6H_4(OH)(CH_2OH)$ welcher zugleich Phenol und Alkohol *(Alphenol)* wäre und bei der Reaction hätte entstehen müssen, ist in seiner alkoholischen Gruppe CH_2OH durch das Kali oxydirt und in Salicyls. umgewandelt worden. Man kann daher für diese zwei Phasen der Reaction die Gleichungen:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2.SO_3K\\Cl\end{cases} + 2KOH = KCl + K_2SO_3 + C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\HO\end{cases}$$

$$\text{und}\quad C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\OH\end{cases} + KOH = H_4 + C_6H_4\begin{cases}COOK\\OH\end{cases}$$

aufstellen.

Um die Paraoxybenzoësäure von der Salicylsäure zu trennen, erhitzt man das Gemenge einige Zeit lang mit überschüssiger Kalkmilch und filtrirt: Die Salicyls. giebt ein fast unlösliches basisches Calciumsalz, welches auf dem Filter bleibt, während die Paraoxybenzoësäure ein lösliches Calciumsalz bildet. Obgleich diese Methode keine absolute Trennung gestattet, gelang es den Vff. doch, bei 157° schmelzende Salicyls. und bei 212° schmelzende Paraoxybenzoës. zu isoliren.

Bei der Einwirkung des gechlorten Benzylchlorürs auf das schwefligs. Kalium entsteht noch eine in Wasser unlösliche Substanz, welche auf der Lösung schwimmt und durch Abkühlung erstarrt. Mit Wasser und kaltem Aether gewaschen und durch zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt, bildet sie kleine weisse bei 167° schmelzende Nadeln von der Formel $(C_7H_6Cl)_2SO_2$, einen Körper, welcher dem Sulphobenzid, $(C_6H_5)_2SO_2$, nahe steht und den die Vff. *gechlortes Benzylsulphid* nennen. Die Mutterlaugen der ersten Krystalle enthalten zwei Substanzen, von denen die eine bei 149° und die andere bei 185° schmilzt; beide besitzen, der Analyse zu Folge, dieselbe Zusammensetzung wie der bei 167°

schmelzende Körper. Vielleicht ist letzterer nur ein Gemenge von jenen beiden. Diese beiden Isomeren differiren von den isomeren Chlortoluolen, welche in dem rohen Chlortoluol gemischt sind. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **17.** 541.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber den durch kohlensaures Kali im Biere erzeugten krystallinischen Niederschlag, von A. Metz. Fügt man zu Bier eine Lösung von kohlens. Kali, so erhält man bei einem gewissen Verhältnisse zwischen Bier und Fällungsmittel einen sehr wahrnehmbaren, wenn auch der Menge nach nicht gerade bedeutend zu nennenden Niederschlag. Derselbe bedarf zu seiner vollkommenen Ausbildung einer gewissen Zeit und besteht bei Anwendung der erforderlichen Cautelen, die eine möglichst allmälige Abscheidung dess lben anstreben, aus kleinen, vor der Lupe oder bei der Betrachtung mit dem Mikroskope sich als sehr vollständig ausgebildet erweisenden Krystallen, die sich vornehmlich an die Wandung des Gefässes anheften und an der Oberfläche der Flüssigkeit ausscheiden. Diese Aussonderung hat daher etwas sehr Charakteristisches und musste bei der häufig beredeten Verwendung von Pottasche zur Neutralisation sauren Bieres, oder, um schalem Biere durch eine künstliche Mousse aufzuhelfen, auch vom praktischen Gesichtspunkte aus ein gewisses Interesse erwecken. Lag doch die Frage nahe, ob solche durch Zusatz von Pottasche corrigirte Biere nicht in Gestalt des erwähnten Niederschlages eine Entziehung wesentlicher Substanz erleiden, und gewann diese Frage doch, da die qualitative Prüfung den Niederschlag als wesentlich aus Phosphorsäure, Magnesia und Kali zusammengesetzt finden liess, und durch die Entfernung der Phosphorsäure in Form dieser Ausscheidung die alimentäre Bedeutung des fraglichen Bieres wesentlich alterirt werden könnte, erhöhte Bedeutung.

Da einige vorläufige Versuche ergeben hatten, dass das Entstehen des Niederschlages überhaupt, wie namentlich die charakteristische krystallinische Ausbildung desselben, von der Menge des zugefügten kohlens. Kalis wesentlich abhängig ist, so suchte der Vf. zuvörderst dieses günstige Verhältniss näher festzustellen. Zu 6 Proben von je 25 C.-C. Münchener Schenkbier wurden resp. 25, 20, 15, 10, 5 und 2 C.-C. einer Lösung von reinem kohlens. Kali gefügt, welche in 1000 C.-C. 59,04 Grm. kohlens. Kali enthielt. Die 3 ersten Proben mit 25, 20 und 15 C.-C. der Kalicarbonatlösung hatten nach 24 Std. an der Wand des Gefässes eine wohl ausgebildete krystallinische Aussonderung in verhältnissmässig reichlicher Menge abgeschieden. Bei den 3 übrigen Proben mit resp. 10, 5 u. 2 C.-C. der Lösung von kohlens. Kali wurde der Niederschlag sichtlich immer geringer, so dass bei der letzten nur vereinzelte Krystalle sich an die Gefässwand angeheftet hatten. Diese letzte Probe enthielt, wie sich durch Rechnung ergiebt, so viel kohlens. Kali, dass es auf 1000 C.-C. der Mischung 4,4 Grm. ausmacht. Bei diesem Verhältnisse entstand, wie erwähnt, nur ein ganz unbedeutender, und in einer durch Auflösen von 4,4 Grm. kohlens. Kali in 1000 C.-C. blossem Biere bereiteten Flüssigkeit entstand gar kein irgend nennenswerther Niederschlag. Man gewinnt hiermit einen Fingerzeig für die Beurtheilung des Einflusses, den ein Zusatz von Pottasche zum Biere im oben angedeuteten Sinne auf den Phosphorsäuregehalt desselben ausüben kann. Die dem Biere factisch zugesetzt werdenden Mengen von Pottasche sind ohne Vergleich geringer. Bei Anwendung einer angemessenen Menge von kohlens. Kali erhält man aus 1 Liter Bier etwa 1 Grm. des erwähnten Niederschlages. Auf folgende Weise erhielt der Vf. denselben in schön ausgebildeten Krystallen. Das Bier wurde zum Sieden erhitzt und nun die möglichst conc. wässerige Lösung von reinem kohlens. Kali (10 Grm pro Liter Bier) zugefügt und gut mit dem Biere gemischt. Auf diese Weise scheidet sich die beabsichtigte Fällung erst nach längerer Zeit, dafür aber in vortrefflichen Krystallindividuen aus der übrigens vollkommen klar und glanzhell bleibenden, nur dunkler gewordenen Flüssigkeit aus, ohne jede Bildung eines flockigen Antheiles. Der Niederschlag wurde von dem Vf. und von V. Griessmayer mit genügend übereinstimmenden Resultaten analysirt, und aus diesen Analysen ergiebt sich, dass derselbe wasserhaltige phosphorsaure Kali-Magnesia, $KO,2MgO,PO_5 + 12HO$, ist. (Der bayer. Bierbrauer 1872. Nr. 4 u. 5.)

Technische Notizen.

Verwendung des Wasserglases in der Bautechnik; von H. Wagner. Bekanntlich hat man 4 verschiedene Sorten von Wasserglas, das Kaliwasserglas, das Natronwasserglas, das Doppelwasserglas (aus gleichen Aeq. Kali und Natron mit Kieselerde) und das Fixirungswasserglas (ein mit Kieselerde vollständig gesättigtes Kaliwasserglas, dem eine Portion Natriumkieselfeuchtigkeit beigegeben ist). Welche Art von Wasserglas nun auch verwendet werden soll, immer wird das 33grädige beim ersten Anstrich mit seiner zweifachen Gewichtsmenge, beim zweiten und dritten

Anstrich aber mit der gleichen Gewichtsmenge Regen- oder Flusswasser verdünnt. 66 grädiges wird beim ersten Anstrich mit 5, beim zweiten und dritten mit $2^1/_2$ Gwchtsthln. verdünnt. Auch beim einfachen Tränken von Sand- und Backsteinarbeiten bleiben diese Verhältnisse dieselben. Auf eine Fläche von 100 □ M. benöthigt man etwa

zum 1. Anstrich 4 Pfd. Wasserglas von 33° und 12 Pfd. Wasser
„ 2. „ 4 „ „ „ 33° „ 8 „ „
„ 3. „ 3 „ „ „ 33° „ 6 „ „

Wenn man nun auf einer Mauerwand eine Wasserglasfarbe schön und dauerhaft anbringen will, so hat man vorzüglich auf den Verputz Bedacht zu nehmen. Die Hauptaufgabe ist, demselben durch u. durch eine gleiche steinartige Festigkeit zu geben u. ihn gleichsam mit der Mauer zu verschmelzen, zugleich aber auch dabei zu erzielen, dass er das Wasserglas gut und an allen Stellen gleichmässig einsaugt. Um dies zu erreichen, muss der Bewurf mehr mager als fett sein; zu kalkhaltiger Mörtel würde das Wasserglas nur schwer eindringen lassen und auch Sprünge verursachen, die wohl zu vermeiden sind. Derselbe muss gut ausgetrocknet und längere Zeit der Luft ausgesetzt sein, damit er sich in halbkohlens. Kalk verwandeln kann, weil im anderen Falle der Aetzkalk das Wasserglas zum Theil zersetzen würde. Die so vorbereitete Mauer wird mit 33 grädigem Natron- oder Doppelwasserglas getränkt und zwar wird bei der Verdünnung des Wasserglases bei den verschiedenen Anstrichen stets verfahren, wie dies oben angegeben wurde. Bei grösseren Flächen bedient man sich vortheilhaft kleiner Regenspritzen, deren Strahl in Form eines feinen Regens vertheilt wird, indem man ihn durch eine mit feinen Oeffnungen versehene Siebplatte treibt. Man kann diese Operation wohl 2—3 Mal wiederholen, jedoch ist sehr darauf zu achten, dass die Poren der Wand nicht durch zu häufiges Auftragen oder auch zu conc. Lösungen geschlossen und zur Aufnahme der hierauf folgenden Farben untauglich gemacht werden. Um ganz sicher zu gehen und einen bis ins Innere gleichmässigen Untergrund herzustellen, bereitet man sich aber am besten einen Wasserglasmörtel, der in folgender Art dargestellt wird. 10 Thle. scharfer trockner Sand und 3 Thle. an der Luft zerfallener Aetzkalk (den man am leichtesten erhält, wenn man frischgebrannten Kalk mit so viel Wasser bespritzt und häufig umarbeitet, bis er zu einem feinen Pulver zerfallen ist) werden mit 2 Thln. Kreide oder Kalksteinpulver gleichmässig trocken gemengt und durch ein mittelfeines Sieb geschlagen, alsdann wird diese Mischung mit einer 33 grädigen Natronwasserglaslösung, die mit 2 Gwchtsthln. Wasser verdünnt ist, derart zu einem plastischen Teig verarbeitet, dass er wie gewöhnlicher Mörtel zum Verputz verwendet werden kann. Dieser Mörtel leistet auch beim Ausfugen von Backsteinmauern und überall da, wo es gilt, gegen Luft und Feuchtigkeit zu schützen, gute Dienste. Je nachdem man etwas mehr Sand oder Kreide zusetzt, in manchen Fällen auch die Wasserglaslösung etwas concentrirter anwendet, wird seine Natur dem entsprechend verschieden sein. Nach dem Austrocknen, was in wenigen Tagen stattfindet, wird er steinhart und soll nun mit einer Natronwasserglaslösung (die billiger als Kaliwasserglas und zu diesem Zwecke vollständig ausreichend ist) in der beschriebenen Art wiederholt getränkt werden. Ist nun der Untergrund auf die eine oder andere Art hergestellt, dann kann man nach dem Austrocknen zum sofortigen Farbanstriche übergehen. Die zu verwendenden Farben werden, bevor sie mit Wasserglas in Berührung kommen, mit so viel Regen- oder Flusswasser benetzt, dass sie von diesem vollkommen durchdrungen sind, ohne dabei flüssig zu werden. Je plastischer u. gleichmässiger dieser Farbeteig ist, desto besser vermischt er sich nachher mit dem Wasserglase und um so weniger ist ein Gerinnen der Farbe zu befürchten. Auch hier werden die verschiedenen Anstriche so ausgeführt, wie angegeben, nur verwendet man hier gern Doppelwasserglas. Je nach 24 Stdn. kann ein neuer Anstrich erfolgen und wenn ein Auswittern von kohlens. Natron befürchtet wird, ist es rathsam, den letzten Anstrich mit Fixirungswasserglas auszuführen. Wünscht man einen gewissen Glanz, der demjenigen der Oelfarben gleicht, so überfährt man den letzten Anstrich nach dem Trocknen mit einer recht verdünnten Lösung von Fixirungswasserglas, sorge aber dafür, dass so gut wie möglich verzogen wird, um bei Stellen, die vielleicht weniger gut aufsaugen, eine Gleichmässigkeit herzustellen. Die Wahl der verschiedenen Farben ist keineswegs gleichgültig, da viele derselben mit dem Wasserglase so grosse Verwandtschaft haben, dass sie, kaum mit ihm in Berührung, sofort zu einer unbrauchbaren Masse gerinnen, wie dies beim Caput mortuum des Handels oft vorkommt, wenn es von seiner Bereitung her noch freie Schwefels. enthält. Andere Farben werden in ihren Tönen wesentlich verändert; aus diesem Grunde sind z. B. keine aus dem organischen Reiche stammenden Farben zu verwenden, weil sie früher oder später verbleichen. Nichts destoweniger bleibt aber die Wahl der zweckdienlichen Farben noch eine so ausserordentlich mannigfaltige, dass man nicht in Verlegenheit kommen kann. Vf. beschäftigt sich seit langer Zeit mit der Erzeugung der geeigneten Farben und ist erbötig, jede nähere Auskunft zu geben. (Deutsche Ind.-Ztg. 1872. 285.)

Fabrication von Kunstkohle aus Steinkohlen- und Anthracitlösche, nach E. F. Loiseau. Das einzige Bindemittel, welches die Staubkohlentheilchen gehörig zusammenzuhalten vermag, ohne dass die geformte Kohle einer starken Pressung unterworfen zu werden braucht, ist nach Loiseau gewöhnlicher gelber Thon (Lehm). Dies weiss man schon seit Jahren, und man macht von dieser Substanz in Deutschland, Belgien u. Nordfrankreich zum Binden des Steinkohlen-

kleins ausgedehnten Gebrauch. Als Bindemittel für Steinkohlenklein bietet der Ton aber den Nachtheil dar, die Menge der Asche zu vermehren, und, der Feuchtigkeit ausgesetzt, zu zerfallen. Durch ein von LOISEAU erfundenes Verfahren zur Fabrication künstlichen Brennmateriales aus Lösche und Staub von bituminöser Steinkohle sowohl als von Anthracit, ist es demselben nun gelungen, die zum Agglomeriren der Kohlentheilchen erforderliche Thonmenge auf 7 p. c. zu erniedrigen, und er glaubt dieselbe sogar auf 5 p. c. vermindern zu können, wogegen bei den besten in Belgien angewendeten Methoden der Zusatz von Thon immer noch 20 p. c. beträgt. Die nach LOISEAU's Verfahren dargestellte Kunstkohle wird, nachdem sie geformt und getrocknet ist, je eine halbe Tonne auf ein Mal, in ein Bad von gewöhnlichem Benzin getaucht, in welchem Fichtenharz Nr. 3 gelöst worden ist; auf die Tonne Kunstkohle, deren Stücke 2 Cubikzoll gross sind, nimmt man 3 Gallons Benzin und 18 Pfd. Harz. Je grösser die Kohlenstücke sind, desto weniger von dieser wasserdicht machenden Lösung erfordern sie. Hierauf werden die Kohlen der Einwirkung eines Luftstromes ausgesetzt; das Benzin verflüchtigt sich und der auf der Aussenfläche der Kohlenstücke zurückbleibende Harzüberzug verschliesst alle Poren und Spalten so wirksam, dass nach einem von dem Ausschusse des Franklin Institute zu Philadelphia erstatteten Berichte „Kohlenstücke, welche 12 Stdn. lang in Wasser gelegen hatten, sich im Innern vollkommen trocken erwiesen, nachdem sie behufs der näheren Untersuchung zerbrochen worden waren.“ L. ist jetzt mit Einrichtungen beschäftigt, mit deren Hülfe er binnen wenigen Monaten im Stande zu sein hofft, den thatsächlichen Beweis zu liefern, dass aus Steinkohlenabfall ein gutes und billiges Brennmaterial dargestellt werden kann, dessen Preis weit geringer ist als der der Grubenkohle. (Pol. J. **204**. 364.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 36. **Chemisches Central-Blatt.** 4. September 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

E. Ketteler, Ueber den Einfluss der astronomischen Bewegungen auf die optischen Erscheinungen. Zur Theorie des Fizeau'schen Versuches über die *Drehung der Polarisationsebene. Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes.* (Pogg. Ann. **146**. 406.)

J. G. Galle, Beobachtungen von *Nebensonnen*, *Ringen und Berührungsbogen*, insbesondere der weissen Nebensonnen auf dem Horizontalkreise der Sonne. (Poggend. Ann. **146**. 490.)

E. Hagenbach, Versuche über *Fluorescenz.* (Fortsetzung). (Pogg. Ann. **146**. 375.)

H. Abich, *Hagelkörner* von sehr ungewöhnlicher Gestalt. (Pogg. Ann. **146**. 475.)

J. H. L. Flögel, Ueber die *mikroskopische Structur der Hagelkörner*. (Pogg. Ann. **146**. 482.)

O. Maschke, *Entwicklung von Wärme* durch Reibung von Flüssigkeiten an festen Körpern. (Pogg. Ann. **146**. 431.)

H. Knoblauch, Ueber den *Durchgang der Wärmestrahlen* durch geneigte diathermane Platten. (Pogg. Ann. **146**. 321.)

W. Beetz, Wird durch das *Strömen von Wasser ein elektrischer Strom erzeugt?* (Pogg. Ann. **146**. 486.)

A. Stoletow, Ueber die *Magnetisirungsfunction des weichen Eisens*, insbesondere bei schwächeren Scheidungskräften. (Pogg. Ann. **146**. 439.)

F. Strehlke, Ein *elektrischer Versuch.* Bringt man zwei auf den Kugeln des Henley'schen allgemeinen Ausladers befindliche Phosphorstücke in gleiche Entfernung von einer Lichtflamme des isolirten Tischchens und setzt die Kugeln in Verbindung mit dem positiven und negativen Conductor einer mässig bewegten Elektrisirmaschine bei schwachem Drucke der Reibzeuge, so brennt nach kurzer Zeit jedesmal der negative Phosphor, indem die für sich positive Flamme, nach der negativen Kugel sich neigend, diese stärker erwärmt. Befinden sich dagegen die beiden Phosphorstücke unter gleichen Umständen zwischen einem Stücke brennenden Phosphors, so brennt sehr bald der positive Phosphor. Zudem wirft sich die bis zur Decke des Zimmers reichende Wolke der phosphorigen Säure auch bei beträchtlicher Länge des positiven Conductors in Form eines verschwindenden Nebels an den Conductor und bildet an diesem eine Verbindung der Phosphorsäure mit dem Metalle. (Pogg. Ann. **146**. 496.)

G. Krebs, Apparat zur *Demonstration eines Gefrierverzuges beim Wasser.* Der Apparat besteht aus einer kurzen, weiter unten zugeschmolzenen Glasröhre, welche sich gegen das obere Ende hin zu einer Kugel erweitert, die wiederum in eine umgebogene Spitze ausgezogen ist. Der Apparat wird mit ausgekochtem destillirten Wasser bis etwa zur Mitte der Kugel angefüllt und nach Verjagung der Luft vor der Lampe geschlossen. Man hat ferner einen zweiten ganz gleichen Apparat, bei dem jedoch das obere Ende der Kugel nicht ausgezogen, sondern offen ist. Letzterer wird mit nicht ausgekochtem, also lufthaltigem

Wasser gefüllt. Man stellt beide Apparate in eine Kältemischung und beobachtet, dass das nicht ausgekochte Wasser gefriert, während das ausgekochte noch flüssig bleibt. Wenn man den geschlossenen Apparat aus der Kältemischung heraushebt und beim gebogenen Ende fasst und einige Male rasch und stossweise auf- und abwärts zieht, so tritt das Gefrieren ein. (Poggend. Ann. **146**. 494.)

2. Allgemeine Chemie.

C. A. Wright, Ueber die *Beziehungen zwischen der atomistischen Hypothese und den Structurformeln.* (Phil. Magaz. [4] **43**. 525.)

C. Marignac, Ueber die *spec. Wärme, Dichte u. Ausdehnung einiger Lösungen.* (Ann. Chem. Pharm. **8**. Suppl. 335; C.-Bl. 1871. 49. 225.)

Tomlinson u. **Van der Mensbrugghe**, Ueber die *übersättigten Salzlösungen.* Eine übersättigte Salzlösung, welche in einem vollkommen von Fettsubstanzen freien Gefässe enthalten ist, bleibt so lange flüssig, als die freie Oberfläche, oder die Oberfläche, welche die Gefässwand berührt, keine wahrnehmbare Spannungsveränderung erleidet. Wenn man auf der Oberfläche einer solchen Lösung einen Tropfen einer Flüssigkeit von schwächerer Spannung bringt, so verbreitet sich derselbe und bewirkt Krystallisation, entweder unmittelbar oder nach Verlauf von einigen Minuten. Dagegen kann eine Flüssigkeit von grosser contractiver Kraft, welche nicht chemisch auf die Salzlösung einwirkt, mit derselben in Berührung gebracht werden, ohne deren Zustand zu ändern. Auch ein fester Körper, der mit einer mehr oder weniger dicken Schicht auf einer Flüssigkeit von geringer Spannung bedeckt ist, bewirkt die Krystallisation plötzlich oder allmälig. (C. r. **75**. 254.)

Berthelot und **Jungfleisch**, Ueber die *Vertheilung eines Körpers zwischen zwei Lösungsmitteln.* Experimenteller Theil. (Ann. Chim. Phys. [4] **26**. 396; C.-Bl. 1870. 354.)

Berthelot, Ueber die *Vertheilung eines Körpers zwischen zwei Lösungsmitteln.* Theorie. (Ann. Chim. Phys. [4] **26**. 408; C.-Bl. 1870. 354.)

E. Ludwig, Ueber die Einwirkung der *Chromsäure auf Kohlenoxyd*, *Wasserstoff*, *Grubengas und Aethylen.* Kohlenoxyd wird bei gewöhnlicher Temperatur durch gesättigte oder auch mässig verdünnte Chromsäurelösung leicht und vollständig in Kohlensäure verwandelt. Wasserstoff wird nur von gesättigten Lösungen angegriffen; Grubengas bleibt unverändert und Aethylen wird oxydirt, aber die Reaction verläuft nicht glatt. (Ann. Ch. Pharm. **162**. 47.)

P. Champion und **H. Pellet**, Zur Theorie der *Explosionen detonirender Körper.* Vff. haben durch Versuche gezeigt, dass gewisse explosive Substanzen, wie z. B. Jodstickstoff, dadurch zur Explosion gebracht werden können, dass man ihre Unterlage oder die sie umgebende Luft in hinreichend rasche Schwingung versetzt. Die Versuche wurden in verschiedener Weise ausgeführt. Man verband zwei lange Glasröhren, welche zusammen 2,4 Mtr. lang und 13 Mmtr. im Durchmesser waren, durch einen Streifen Papier und brachte in dieselben an jedes Ende ein Stückchen Papier mit je 0,03 Grm. Jodstickstoff. Sobald man das eine Präparat durch Berührung mit einem warmen Drahte zur Explosion brachte, detonirte auch das andere. Dass die Explosion des zweiten nicht durch Pressung der Luft erzeugt worden sein konnte, ergab sich daraus, dass ein kleines leichtes Pendel, welches man in der Röhre aufstellte, durch die Explosion nicht stärker bewegt wurde, als etwa durch Hineinblasen von Luft mit dem Munde. Es wurden ferner kleine Mengen Jodstickstoff auf den tiefen Saiten eines Contrabasses, einer Bratsche und einer Violine befestigt u. die Saiten durch Streichen zum Tönen gebracht. Die tiefen Töne des Contrabasses bewirkten keine Explosion, wohl aber Töne, deren Schwingungszahl über 60 liegt; andererseits bewirkten auch die sehr hohen Töne, welche man durch Anstreichen der Saitenstücke zwischen dem Stege und dem Saitenhalter der Violine erhält, die Explosion. Schwingende Platten gaben ein ähnliches Resultat. Man hatte zwei chinesische Tamtams, von denen das eine beim Anschlagen sehr tiefe, das andere hohe Klänge gab. Jodstickstoff, auf denjenigen Stellen, welche die tiefen Töne erzeugten, explodirte nicht, wohl aber auf den rascher schwingenden Theilen, welche die hohen Töne erzeugten. Endlich stellte man zwei parabolische Hohlspiegel von 50 Ctmtr. Durchmesser in einer Entfernung von 2,5 Mtr. einander gegenüber, brachte in den Brennpunkt des einen ein Stückchen Papier mit einigen Centigramm Jodstickstoff und zwischen beide Spiegel ein gleiches Stück Papier, dann entzündete man im Brennpunkte des anderen Spiegels einen Tropfen Nitroglycerin, worauf der Jodstickstoff in dem anderen Brennpunkte explodirte, nicht aber der zwischen beiden Spiegeln befindliche. Man kann die Explosion durch eine äusserst geringe Menge Nitroglycerin bewirken, wenn man den Jodstickstoff, welcher im Brennpunkte des anderen Spiegels ist, auf eine elastische Membran bringt, die man über einen Ausschnitt in einem Stücke Cartonpapier ausgespannt hat.. An Stelle des Nitroglycerins kann man auch andere explosive Substanzen anwenden. Man könnte hierbei vielleicht annehmen, dass die Explosion des Jodstickstoffes durch die von dem einen Spiegel reflectirten und von dem Brennpunkte des anderen Spiegels conc. Wärmestrahlen erzeugt sei. Nach Berthelot entwickelt

1 Kilogrm. Nitroglycerin in einem geschlossenen Raume 19700000 Cal. Da nun zur Entzündung des Jodstickstoffes 0,03 Grm. Nitroglycerin ausreichen, so entspricht diese Menge 591 Cal. 0,9 Grm. Schiesspulver würde dieselbe Wärmemenge entwickeln. Vff. versuchten dem entsprechend die Explosion durch Entzündung von 1 Grm. Pulver in dem Brennpunkte des ersten Spiegels hervorzubringen, doch ohne Erfolg; es waren 8—10 Grm. Pulver dazu nöthig. Uebrigens wurde der Versuch noch folgendermaassen abgeändert. Beide Spiegel wurden mit Russ überzogen; in den Brennpunkt des einen brachte man wiederum den Jodstickstoff und in dem Brennpunkte des anderen entzündete man 10 Grm. Schiesspulver. Die Explosion des Jodstickstoffes fand nicht Statt, jedenfalls weil die geschwärzten Spiegel die grösste Menge der von dem Pulver entwickelten Wärmestrahlen absorbirten. (Bei nicht geschwärzten Spiegeln tritt durch eine solche Quantität Pulver immer Explosion ein.) Wendet man aber an Stelle des Schiesspulvers 0,03 Grm. Nitroglycerin an, so tritt die Explosion sicher ein. (C. r. **75**. 210.)

Thomas Fletcher, *Gasapparate zum Erhitzen in Laboratorien.* Diese Apparate bestehen aus einem Gasofen, einem Gaslöthrohre und einem Bunsen'schen Brenner mit Gebläse, welcher ein kräftiges, aufwärts gerichtetes Löthrohr bildet. Das Eigenthümliche des Fletcher'schen *Gasofens* ist der Brenner. Den unteren Theil desselben bildet ein stehender, unten offener Cylinder von 6 Zoll Höhe und $3^1/_4$ Zoll Durchmesser, in welchen das Gas einströmt und in welchem es sich mit Luft vermischt. Dieser Cylinder ist oben durch eine dicke eiserne Platte geschlossen, in welche 55 Löcher von $^1/_4$ Zoll Durchmesser gebohrt sind; diese Löcher stehen gleich weit von einander ab und in jedes derselben ist eine 3 Zoll lange Röhre von Kanonenmetall eingetrieben. Das obere Ende des Brenners bilden also 55 enge Röhren mit dazwischen befindlichem Luftraume und die Mischung von Gas u. Luft steigt aus dem Cylinder durch die Röhren aufwärts und brennt am oberen Ende jeder Röhre wie an einem gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner; die Weite der Röhren und die Grösse des Luftraumes zwischen denselben sind aber so eingerichtet, dass die Flammen sich vereinigen und eine einzige, vollkommen zusammenhängende Flamme bilden, welche eine intensive und allenthalben gleiche Hitze giebt. Lässt man mehr Gas in den Brenner eintreten und stellt einen Kamin über die Flamme, so ändert dieselbe ihre Grösse und ihr Ansehen nicht im Mindesten; aber man kann auf diese Weise die Hitze beliebig verstärken. Zu dem Brenner ist ein mit Luftlöchern versehener Mantel vorhanden, welcher verhütet, dass die Flamme durch Luftzug ihre Stätigkeit verliert und beim Erhitzen eines Tiegels zugleich dazu dient, die zur Anbringung desselben erforderlichen thönernen Aufsätze zu tragen. Dieser Apparat leistet dasselbe, was ein guter Windofen leistet, und wenn man die thönernen Aufsätze entfernt und durch einen Löffelhalter ersetzt hat, so kann man bei demselben gewöhnliche Schmelzlöffel von $4-6^1/_2$ Zoll Durchmesser benutzen, in welchen Quantitäten von Zink, Blei etc. rasch geschmolzen werden können. Es sind auch erheblich grössere Apparate dieser Art construirt worden und sind dieselben in erfolgreicher Anwendung; aber bei grösseren Apparaten und häufigem Gebrauche derselben bilden die Kosten des Gases einen entschiedenen Einwand. — Bei dem *Gaslöthrohre* ist eine Röhre, welche die Luft zuführt, um eine andere, welche das Gas zuführt, in Windungen herumgelegt, und beide Röhren können durch eine darunter befindliche Reihe kleiner Bunsen'scher Brenner erhitzt werden. Wenn dies geschieht, so werden das Gas und die Luft schon vor dem Verbrennen rothglühend, und man kann auf diese Weise leicht eine Hitze erzeugen, welche den Schmelzpunkt des Platins übersteigt. — Der *Bunsen'sche Brenner mit Gebläse* wird erhalten, indem man in der Mitte eines gewöhnlichen Bunsen'schen Brenners eine Windröhre anbringt, welche bis zur Mündung der Brennerröhre hinaufgeht. Ueber das mit dem Windrohre versehene Brennerrohr steckt man eine Kappe, welche in der Mitte ein Loch hat, etwas grösser als der Querschnitt des Windrohres. Man erhält dann einen vollkommenen, deutlich begrenzten Flammenstrahl, welcher wegen der vorausgehenden Vermischung des Gases mit Luft so heiss ist, dass ein feiner Platindraht darin sogleich schmilzt und Stahldraht darin mit glänzendem Funkensprühen verbrennt. Eine andere Form des Bunsen'schen Brenners mit Gebläse ist die mit zwei Windröhren. Dieselbe ist für feine Schmiede- und Hartlötharbeiten sehr bequem und wird von Schlossern, Verfertigern chirurgischer Instrumente etc. mehr und mehr angewandt. Die beschriebenen Apparate sind in den Werkstätten des Erfinders schon seit mehreren Jahren in täglichem Gebrauche, werden aber erst seit Kurzem zum Verkaufe angefertigt und finden guten Absatz. (The Mechanics Magazine 1872. 253; Polyt. C.-Bl. **26**. 862.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

J. A. Le Bel, Ueber die *pyrogenen Kohlenwasserstoffe* von Bächelbronn. Behandelt man mit Jodwasserstoffsäure in der Wärme denjenigen Theil der genannten Wasserstoffe, welcher zwischen 30 und 40° destillirt und Amylen oder Amylenwasserstoff enthält, so er-

hält man das Jodhydrat eines *Amylens*, welches *Aethylallyl* zu sein scheint; ausserdem aber findet sich noch eine gewisse Menge Jodürs, welches zwischen 130 und 145° übergeht. Nach mehreren Destillationen, welche man zu dem Zwecke vornahm, um etwa vorhandenes Jodwasserstoffbutylen aufzufinden, wurden die ersten Fractionen des Destillates analysirt und gaben Zahlen für das Amyljodür. Eine sehr geringe Menge, die zwischen 120 u. 130° überging, zeigte einen geringeren Jodgehalt, es war also kein Jodwasserstoffbutylen vorhanden. Hieraus folgt, dass der Kohlenwasserstoff zwei isomere Amylene enthält, deren Jodhydrate bei 130 resp. 145° sieden. Das Mittel, beide zu trennen, wurde durch Zufall gefunden; man hatte durch Einwirkung von kalter Chlorwasserstoffsäure Chlorwasserstoffamylen dargestellt. Diese bei 87° siedende Verbindung, welche schon durch ihren Siedep. Aehnlichkeit mit dem Chlorwasserstoffamylen des Fuselöles zeigte, wurde in bei 130° siedendes Jodhydrat und in bei 105—107° siedenden Alkohol umgewandelt. Man hatte also das eine der beiden Amylene isolirt. Als man die Salzsäure mit Kohlenwasserstoff erhitzte, erhielt man ein zwischen 95 und 96° siedendes Chlorhydrat, welches dem Aethylallyl entspricht. Diese leicht auszuführende Trennungsmethode wurde auch auf die zwischen 60 u. 70° siedenden Antheile der Kohlenwasserstoffe angewendet, wodurch man zwei Chlorwasserstoffhexylene erhielt, von denen das eine bei 111—113° und das andere, in der Wärme bereitete, bei 121—122° siedete. Jodwasserstoffsäure liefert dieselben Resultate, doch ist ihre Wirkung zu energisch. — Da der Vf. über ziemlich beträchtliche Mengen von Hexylen verfügen konnte, so versuchte er, mittels der Einwirkung von Schwefelsäure zu dem Isoalkohol zu gelangen. Die Möglichkeit dieser Umwandlung ist von Berthelot angegeben und für das Butylen und Amylen verificirt worden. Mit dem Hexylen ist sie ausserordentlich schwierig, denn sobald die Temperatur ein wenig steigt, wird der ganze Kohlenwasserstoff polymerisirt und man konnte nur dadurch zum Ziele gelangen, dass man einen sehr langsamen Strom des Kohlenwasserstoffes durch eine feine Röhre in eine kleine Kugel leitete, welche Schwefelsäure von 66° B. enthielt und dabei stark abkühlte. So erhielt man eine Sulphoverbindung, welche, durch Wasser zersetzt, Dihexylen und ungefähr $^1/_3$ *Isohexylalkohol*, bei 135—140° siedend, gab. (C. r. **75**. 267.)

B. W. Richardson, *Triäthyläther*, ein neues Anästheticum. Lässt man Natriumäthylat auf Chloroform einwirken, so bildet sich nach der Formel $3(\Theta_2H_5Na\Theta) + \Theta HCl_3 = 3NaCl + \Theta_7H_{16}\Theta_3$ Chlornatrium und eine vom Vf. als Triäthyläther bezeichnete aromatische, ätherische Flüssigkeit von 0,896 spec. Gew. und einem Siedep. von 145° C. Dieselbe wirkt nach dem Vf. dem Alkohol physiologisch gleich und giebt, mit Aethyläther gemischt, eine zur Anästhesie sich eignende, gut zu inhalirende und gleichmässig wirkende Flüssigkeit, welche bereits in 2 Fällen von Augenoperationen von englischen Wundärzten benutzt ist. Vielleicht könnte auch der Trimethyläther, welcher sich in analoger Weise wie der Triäthyläther durch Einwirkung von Kaliummethylat auf Chloroform bildet, für sich als Anästheticum benutzt werden. (Pharm. Journ. and Transact.; N. Jahrb. Pharm. **37**. 51.)

M. Kurtz, Ueber einige *Derivate des Butyrons*. (Ann. Chem. Pharm. **161**. 205; C.-Bl. 1872. 226.)

A. v. Rad, Ueber *Allylsulphonsäure* und einige ihrer Salze. (Ann. Chem. Pharm. **161**. 218; C.-Bl. 1872. 226.)

H. Hübner und **G. Schreiber**, Ueber das *Atomgewicht der Fumar- und Maleïnsäure*. Einen der bemerkenswerthesten Fälle von Isomerie bietet die Fumar- und Maleïnsäure. Diese beiden einfach zusammengesetzten Säuren könnten die verschiedenen Arten der Aethylendicarboxyde darstellen. Nimmt man zunächst an, das Aethylen sei $\Theta H_2 = \Theta H_2$, so würden diesen Säuren folgende Formeln zukommen: $\Theta H.\Theta\Theta\Theta H = \Theta H.\Theta\Theta\Theta H$ und $\Theta(\Theta\Theta\Theta H)_2 = \Theta H_2$. Dieser einfachen Annahme steht aber der Umstand entgegen, dass sowohl Kekulé wie Limpricht (Ztschr. für Chem. [N. F.] **5**. 600) und andere Chemiker bei Anlagerung von Wasserstoff an diese sehr verschiedenen Säuren stets nur eine der zu erwartenden wasserstoffreichsten Säuren, nämlich die gewöhnliche Bernsteinsäure, erhalten haben und nicht, wie man nach den angeführten Formeln meinen sollte, aus der einen Säure die Isobernsteinsäure. Schliesst man ferner den höchst seltenen Fall aus, dass bei niederen Wärmegraden und unter der wenig heftigen Wirkung des sich entwickelnden Wasserstoffes aus Natriumamalgam und Wasser eine Umlagerung der Bestandtheile einer dieser Säuren eingetreten sei, so kann der in den angeführten Formeln ausgedrückte Unterschied nicht die Isomerie bedingen. Man wird daher zunächst zu folgenden zwei Annahmen genöthigt werden. Entweder liegt hier gar keine Isomerie, sondern eine Polymerie vor, d. h. die beiden Säuren haben nicht das gleiche Atomgewicht. Die eine Säure könnte z. B. folgende Zusammensetzung haben:

CH_2COOH
|
$CCOOH$
‖
$CCOOH$
|
CH_2COOH

Um diese Frage zu entscheiden, wurde das Atomgewicht von zwei leicht und sicher rein zu erhaltenden Abkömmlingen der Fumar- und Maleïns. nach dem vorzüglichen Verfahren von Hofmann bestimmt. Das aus Chloroform gut krystallisirende Maleïnsäureanhydrid und der mit wenig Mühe zu reinigende Fumarsäureäther wurden zu dieser Untersuchung ausgewählt, da die Fumarsäure kein Anhydrid bildet, also keine Umlagerung desselben zu fürchten ist und dieses Anhydrid sowohl wie der Fumarsäureäther unzersetzt verdampft werden können. Dass der untersuchte Aether wirklich Fumarsäureäther war, ging, neben der Analyse, daraus hervor, dass er, mit alkoholischer Kalilösung behandelt, unter schwacher Selbsterwärmung in ein Kalisalz überging, dessen in Nadeln krystallisirende Säure an dem Umstande, dass sie bei 220° noch nicht schmolz, leicht als Fumarsäure erkannt wurde. Das Maleïnsäureanhydrid wurde bei der Dampfdichtebestimmung nicht verändert, da dasselbe aus dem Dampfdichterohre herausgenommen, noch den ursprünglichen Schmelzpunkt zeigte. Ferner bildeten die beiden Verbindungen normale Dämpfe, da dieselben bei der Abkühlung verdichtet wurden. Atomgewicht des Fumarsäureäthers (Siedep. 215—216°*); ber. 172, gef. (im Anilindampfe) 170,4; 171,3. Atomgewicht des Maleïnsäureanhydrids (Schmelzp. 56—57°) ber. 98, gef. (im Anilindampfe) 94; 98,26. Diese Dampfdichtebestimmungen zeigen deutlich, dass die Fumar- und Maleïnsäure gleiche Atomgewichte haben. Nach dieser Untersuchung bleibt als Grund der Isomerie dieser Säuren nur der Umstand übrig, dass die eine derselben eine sogen. ungesättigte Verbindung sei:

—CH.COOH
|
—CH.COOH

u.

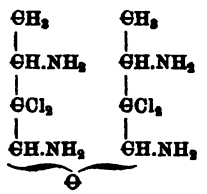
CH.COOH
‖
CH.COOH.

Kekulé (Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2. 111) hat bereits früher diese Anschauung, welche bekanntlich zuerst von Rochleder (C.-Bl. 1864. 756) in die Wissenschaft eingeführt wurde, auf diese Säuren angewendet. In neuerer Zeit hat man aber diese Auffassung fallen lassen, nur für wenige Verbindungen, wie CO und NO, bleibt sie unentbehrlich, für die übrigen wasserstoffarmen Kohlenstoffverbindungen verwirft man dagegen diesen Begriff vollständig; so geschieht dies z. B. von Kekulé in seiner Abhandlung „Ueber eine Verbindung des Aethylens mit Salpetersäure" (Ber. chem. Ges. 2. 329.) Natürlich schliessen sich dieser sehr verbreiteten Ansicht nicht alle Chemiker an, kürzlich ist besonders Carstanjen (C.-Bl. 1872. 52) entschieden für das Vorhandensein ungesättigter Kohlenwasserstoffe eingetreten. Das Auftreten von ungesättigten Verbindungen würde die Untersuchung der wasserstoffarmen Verbindungen sehr erschweren, man müsste Erkennungsmittel für die ersteren auffinden. Zu darauf hinzielenden Versuchen würden sich die hier besprochenen Säuren besonders eignen, da sie sehr gleichartig gebaut sind. Vielleicht zeigt die eine Säure gegen die andere grössere Neigung, Bestandtheile aufzunehmen, z. B. schwach saure Gruppen wie CN. Ehe die Vff. aber eine ungesättigte Verbindung hier als nachgewiesen ansehen, wollen sie das Verhalten der angeführten Abkömmlinge der Fumar- und Maleïnsäure gegen Wasserstoff noch einmal prüfen, da sie die Bildung der zwei Dibrombernsteinsäuren zweifelhaft macht. Bis jetzt haben sie gefunden, dass der Fumarsäureäther, mit Natriumamalgam und wässrigem Alkohol behandelt, eine Säure liefert, die dreimal umkrystallisirt, bei 185—186° schmilzt, während reine Bernsteinsäure, mit demselben Thermometer untersucht, bei 182—183° schmolz. Die Vff. legen vorläufig auf diesen kleinen unverrückbaren Schmelzpunktsunterschied kein Gewicht.** Endlich versuchten sie zur Vergleichung mit der Fumar- oder Maleïnsäure eine isomere Aepfelsäure und aus dieser eine vielleicht der Fumar- oder Maleïnsäure gleiche Säure zu bilden, indem sie folgende Versuche ausführten. Man weiss, dass die Vereinigung von zwei sauren oder basischen Bestandtheilen mit einem Kohlenstoffatome durch die gewöhnlichen Vertretungen häufig nicht ausführbar ist, sie suchten daher die Verbindbarkeit der Aldehyde und zwar zunächst der gechlorten Aldehyde in diesem Sinne auszubeuten. Aehnlich wie diese sich leicht mit Wasser oder Alkohol, oder wie neuerdings gezeigt worden ist, mit Blausäure (C.-Bl. 1872. C. Bischoff 258; Bischoff und Pinner 309; Hagemann 259) verbinden, so suchten die Vff. die Aldehyde mit Cyangas zu vereinigen. Zunächst wurde Chloral mit Cyangas gesättigt und diese Mischung in zugeschmolzenen Röhren hoch erhitzt, um so zum Cyanid $CCl_3.CHO.(CN)_2$ und der Säure $CH_3.C.OH.(COOH)_2$ zu gelangen, es trat aber keine Verbindung zwischen Cyan und Chloral ein. Darauf wurde Chloral mit Cyanmethyl erhitzt, man hoffte $CCl_3.C.OH.CN.CH_3$ zu erhalten, aus dem durch Oxydation und Einwirkung von Wasserstoff $CH_3.C.OH.(COOH)_2$ gebildet werden konnte,

* Nach Henry (C.-Bl. 1870. 498) soll der Fumarsäureäther bei 225° sieden, es beruht dieser Unterschied wohl auf Thermometerverschiedenheiten.

** Bei der leichten Umwandlung der Maleïns. in Fumars. durch Erwärmung ist es wohl nicht auffällig, dass nach Th. Swarts sowohl aus Dibrom- wie aus Isobrom-Bernsteinsäure stets Fumars. erhalten wird bei Behandlung dieser Säuren mit Jodkalium (u. Kupfer?) und Erhitzung auf 150° (?) (Ztschr. f. Chem. [N. F.] 4. 259.)

aus dieser Aepfelsäure musste dann eine Fumar- oder Maleinsäure, $\overset{\Theta H_2}{\underset{\Theta\ \Theta\Theta\Theta H)_2}{\|}}$, entstehen. Der Versuch führte zu einer ganz anderen Verbindung, deren Zusammensetzung die unbeabsichtigte Mitwirkung von Wasser wahrscheinlich macht. Es schieden sich sehr schöne, in Wasser und Alkohol schwer lösliche farblose Krystalle aus dem Gemische von unverändertem Chloral und Cyanmethyl ab, die folgende noch genauer zu ermittelnde Zusammensetzung zeigten: $\Theta_8H_{18}Cl_4N_4\Theta$, etwa



Bei einer zweiten, sehr hohen Erhitzung von Chloral und Cyanmethyl entstand eine andere, noch nicht untersuchte, in Nadeln krystallisirende Verbindung. Die Vff. behalten sich die gründliche Untersuchung dieser Verhältnisse vor. (Ztschr. für Chem. [N. F.] 7. 712.

Reihe der aromatischen Körper etc.

Th. Zincke, Ueber eine neue Reihe *aromatischer Kohlenwasserstoffe*: Benzyltoluol, Benzylbenzoësäure, Benzhydrylbenzoësäure, Benzylbenzoësäure, Methylbenzophenon. (Ann. Chem. Pharm. **161.** 93; C.-Bl 1871. 453.)

Fr. Sintenis, Beiträge zur Kenntniss der *Benzyläther*. (Ann. Chem. Pharm. **161.** 329; C.-Bl. 1871. 662.)

W. Lossen, Ueber *Benzoylderivate des Hydroxylamins*. (Ann. Chem. Pharm. **161.** 347; C.-Bl. 1872. 291.)

C. Klein, Krystallographische Untersuchungen über Benzhydroxamsäure, Dibenzhydroxamsäure und Tribenzhydroxylamin. (Ann. Chem. Pharm. **161.** 363; C.-Bl. 1871. 291.)

E. Grimaux giebt eine ausführliche Mittheilung seiner Untersuchungen über das *Tetrachlornaphtalin*. Es hat sich gezeigt, dass der in den früheren Mittheilungen (C.-Bl. 1872. 421. 452) erwähnte gechlorte Glykol $\Theta_{10}H_8Cl_2(\Theta H)_2$, welchen Vf. *Dichlornaphthydrenglykol* nennt, aus dem Tetrachlornaphtylin in der That nur durch Einwirkung des Wassers entsteht und dass das Bleioxyd, von dem er in der letzten Mittheilung spricht, nur die Wirkung ausübt, dass es die frei gewordene Salzsäure fixirt. Der Kohlenwasserstoff $\Theta_{10}H_{10}$, von dem sich dieser Glykol ableitet, ist von Berthelot beschrieben worden und dürfte passend *Naphthydren* genannt werden. — Der Zweifach - Chlornaphthydrenglykol bildet harte, lichtbraun gefärbte Krystallkörner oder glänzende Blätter je nach dem Concentrationszustande der Lösung, aus der er sich abgeschieden hat. Man reinigt ihn durch Auflösen in der vierfachen Menge 50-procentigen Alkohols durch Knochenkohle. Aus dieser Lösung scheidet er sich dann in farblosen Krystallen ab. Durch Verdampfen der ätherischen Lösung erhält man ihn in harten, ziemlich grossen Prismen. In kaltem Wasser ist er wenig löslich, von siedendem braucht er die etwa 30fache Menge; in Alkohol und Aether ist er leicht löslich. Nach der langsamen Krystallisation aus Aether schmilzt er bei 155—156°. Wie schon erwähnt, hat Vf. das Diacetat und das Dibenzoat dieser Glykole dargestellt. — Wenn man den gechlorten Glykol mit gewöhnlicher Chlorwasserstoffsäure oder mit wässriger Bromwasserstoffsäure behandelt, so wird er theilweise geschwärzt und bei der Destillation mit Wasserdämpfen erhält man lange Nadeln von *Monochlornaphtol*, $\Theta_{10}H_6Cl,\Theta H$. Die Krystalle sind ausserordentlich leicht, wenig löslich in kaltem, löslich in siedendem Wasser, schmelzen bei 109° und geben dabei den bekannten Phenolgeruch. Sie lassen sich unzersetzt sublimiren, lösen sich in Alkalien und werden durch Säuren daraus wieder abgeschieden; die wässrige Lösung wird an der Luft schwach roth, sie wird weder durch Eisenchlorid noch durch Chlorkalk gefärbt. In Schwefels. gelöst färbt sich das Monochlornaphtol nach Hinzufügung eines Oxalsäurekrystalles violet. Die Entstehung dieser Verbindung durch Einwirkung von Salzsäure oder Bromwasserstoff auf den Glykol, $\Theta_{10}H_8Cl_2(\Theta H)_2$ erklärt sich, wenn man annimmt, dass sich zuerst ein Chlorhydrin oder ein Bromhydrin nach

$$\Theta_{10}H_8Cl_2(\Theta H)_2 + HCl = \Theta_{10}H_8Cl_2(Cl.\Theta H) + H_2\Theta$$

bildet und dass dieses Chlorhydrin, welches zum Typus des Tetrachlornaphtalins gehört, darauf 2 Mol. Chlorwasserstoffsäure abgiebt: $\Theta_{10}H_8Cl_2(Cl.\Theta H) - 2HCl = \Theta_{10}H_6Cl,\Theta H$. Obgleich Vf. jenes Chlorhydrin noch nicht im reinen Zustande isolirt hat, scheint dasselbe doch das erste Product der Einwirkung zu sein. Denn wenn man den Körper $\Theta_{10}H_8Cl_2(\Theta H)_2$ mit der 8—10fachen Menge Chlorwasserstoffsäure am Rückflusskühler erhitzt, so verwandelt er sich in eine dicke Flüssigkeit, welche bei dem Abkühlen fest wird. Die ätherische Lösung dieses Productes setzt bei dem langsamen Verdunsten Krystalle ab, welche bei 183° schmelzen, bitter und campherartig schmecken und nach der Analyse ein Gemenge des

Körpers $\Theta_{10}H_8Cl_2(\Theta H)_2$ und des Chlorhydrins $\Theta_{10}H_8Cl_3,\Theta H$ sind. Diese Krystalle mit alkoholischem Kali erhitzt oder der trocknen Destillation unterworfen, geben eine geringe Menge Chlornaphtol. Letzteres entsteht auch durch trockne Destillation des Chlornaphthydrenglykols selbst. Der Chlornaphthydrenglykol löst sich leicht in rauchender Salpetersäure; Wasser fällt aus dieser Lösung weisse Flocken, welche man als Aether krystallisiren kann. Löst man den Glykol in seiner 30fachen Menge siedenden Wassers, welches 2 p. c. Salpeters. enthält, und verdampft im Wasserbade, so entsteht nur Phtalsäure. Vf. hat indess bei der Oxydation des Tetrachlorürs selbst die Entstehung eines Körpers beobachtet, welcher ein Oxydationsproduct des Körpers $\Theta_{10}H_8Cl_2(\Theta H)_2$ zu sein schien. — Durch Erhitzen des Tetrachlornaphtalins mit salpeters Silber erhält man kleine, gelbe, in Wasser fast unlösliche, in schwachem siedenden Alkohol lösliche Krystalle, welche durch freiwilliges Verdunsten ihrer ätherischen Lösung in kleinen hexagonalen Platten erhalten werden, die bei 195—196° schmelzen. Dieser Körper scheint $\Theta_{10}H_6Cl_2\Theta_2$, das ist Chlornaphthydrenglykol weniger 2 Atom H zu sein. Ob dieser Körper ein Acetonglykol $\Theta_{10}H_7Cl_2(\Theta.\Theta H)$ oder ein Chinon, $\Theta_{10}H_6Cl_2(\Theta)_2$ ist, hat Vf. noch nicht entscheiden können. Die Lösung, aus welcher dieser Körper sich abgeschieden hat, liefert durch Concentration eine beträchtliche Menge Chlornaphthydrenglykol, welcher durch Einwirkung des Wassers auf das Tetrachlorür entstanden ist. Die eingedampften Mutterlaugen gaben Phtalsäure. Vf. theilt schliesslich noch mit, dass er auch das *Hexachlorbenzol* durch Wasser bei höherer Temperatur zersetzt und einen sehr löslichen Körper erhalten habe. (C. r. 75. 351.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Dumas, Ueber *Fermente von der Art der Diastase.* Eine Boraxlösung coagulirt die Bierhefe, und die darüber stehende Flüssigkeit vermag Rohrzucker nicht zu invertiren, wie es das Hefewasser thut. Die Boraxlösung löst die albuminösen Membranen, z. B. diejenigen, welche sich vom Eiweiss absondern, wenn man dasselbe im Wasser vertheilt. Diese Lösung hebt die Wirkung des Hefewassers auf den Rohrzucker auf. Bringt man Zuckerwasser und Hefewasser in eine Röhre und Zuckerwasser, Hefewasser und Boraxlösung in eine zweite Röhre, so giebt die erstere alsbald die Zeichen der Inversion. Die zweite dagegen nicht. Der Borax neutralisirt auch die Wirkung der Synaptase. Die bittern Mandeln enthalten bekanntlich Amygdalin und die süssen Synaptase, welche mit Amygdalin vermischt Bittermandelöl und Blausäure giebt. Versetzt man einerseits Süssmandelmehl mit reinem Wasser und andererseits mit einer Boraxlösung und fügt beiden Flüssigkeiten Amygdalin hinzu, so wird in der ersten Mischung bald der Geruch nach Bittermandelöl, sowie auch die Gegenwart von Blausäure bemerklich, in der zweiten aber beobachtet man weder das eine noch das andere. Der Borax neutralisirt auch die Wirkung der Diastate, wie Vf. ebenfalls durch Versuche dargethan hat. Endlich stört er die Wirkung des Myrosins. Gepulverter schwarzer Senf, in kaltem Wasser vertheilt, nimmt sehr bald den Geruch nach Senfmehl an. Rührt man ihn aber mit einer Lösung von Borax an, so tritt kein Geruch auf, oder höchstens in so schwachem Grade, wie ihn bereits das Senfmehl selbst besitzt. (C. r. 75. 295.)

Dumas, Untersuchungen über die *Alkoholgährung.* Vf. veröffentlicht über diesen Gegenstand eine umfangreiche Arbeit, deren Resultate er folgendermaassen zusammenfasst: Keine innerhalb einer zuckerhaltigen Flüssigkeit erregte chemische Bewegung kann die Umwandlung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure bewirken. Die durch die Gährung selbst erzeugten Bewegungen sind auf wahrnehmbare Entfernungen hin nicht übertragbar und zwar weder durch irgend welche wässrige, ölige, oder metallische Flüssigkeit, noch durch Dünste und Membranen, ja sie pflanzen sich nicht einmal von der Oberfläche einer Flüssigkeit auf die einer anderen darüber gelagerten fort. Was die Ansicht von Berzelius betrifft, so wird sie durch das Factum widerlegt, dass in zahlreichen Fällen, unter dem Einflusse verschiedener Salze, Hefe, Zucker und Wasser mit einander in Berührung sein können, ohne dass Gährung eintritt, obgleich der Zucker vorher durch die Hefe, wie gewöhnlich, invertirt worden ist. Die einfache Gährung, welche von unzählig vielen Actionsmittelpunkten aus zwischen Zucker, Hefe und Wasser stattfindet, ist ein regulirbarer und messbarer Vorgang, wie eine chemische Reaction. Die Dauer ist proportional der in der Flüssigkeit enthaltenen Zuckermenge. Der Verlauf ist in der Dunkelheit und auch im Vacuum langsamer. Während der Gährung findet keine Oxydation statt; im Gegentheil verwandelt sich der Schwefel in Schwefelwasserstoff. Neutrale Gase modificiren die Kraft der Hefe nicht. Säuren, Basen und Salze können die Gährung beschleunigen, verzögern, stören oder aufheben, doch findet eine Beschleunigung selten statt. Sehr schwache Säuren ändern die Gährung nicht, in grösseren Mengen aber heben sie dieselbe auf. Sehr schwache Alkalien verzögern die Gährung, in reichlicher Menge unterdrücken sie dieselbe. Alkalische Carbonate wirken nur in grosser Menge verhindernd, erdige Carbonate nicht. Die neutralen Kalisalze und einige andere Basen sind ohne Einfluss. Kiesels. Kali, bors. Natron, Seife, schwefligs. und unterschwefligs. Salze, neutrales weins. und essigs. Kali machen eine

physiologische Analyse der Hefe möglich, ebenso wie gewisse neutrale Salze die physiologische Analyse des Blutes ermöglicht haben. Die Alkoholgährung kann daher ebenso wie jeder andere chemische Vorgang studirt werden. Gewöhnliche chemische Reagentien können sie, wenn nicht hervorrufen, so doch wenigstens modificiren; Vf. wird in einem anderen Theile seiner Arbeit darlegen, welche Veränderungen in dem Verlaufe der Gährung durch diese störenden Umstände veranlasst werden. Aber Diejenigen, welche die Alkoholgährung der Einwirkung eines Organismus zuschreiben, haben niemals geläugnet, dass die Umwandlung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure ein chemischer Vorgang sei. Sie fassen dieselbe nur als einen chemischen Vorgang auf, der durch die Kräfte des Lebens veranlasst ist und nicht als eine Reaction, die durch rein physikalische oder chemische Kräfte erzeugt wird, etc. (C. r. **75.** 277.)

E. von Gorup-Besanez, Ueber die chemischen Bestandtheile der *Blätter von Ampelopsis hederacea.* (Ann. Chem. Pharm. **161.** 225; C.-Bl. 1872. 7.)

Jefferson Orley, Bestandtheile einiger *Pflanzen aus der Familie der Ericaceen.* Nach dem Vf. kommen die in *Arctostaphylos Uva ursi* und *Pyrola umbellata* nachgewiesenen Bestandtheile *Arbutin*, *Urson*, und *Ericolin* (nicht aber Chimaphilin) auch in den Blättern und Stielen von *Gaultheria procumbens* und *Epigaea repens* vor; dieselben enthalten ausserdem eisenbläuende Gerbsäure, einen der Gallussäure analogen, aber nicht Pyrogallussäure gebenden Stoff, Traubenzucker und Gummi. In Epigaea repens fand Orley auch Ameisensäure. (Amer. J. of Pharm. [4] **2.** 250; N. Jahrb. Pharm. **38.** 34.)

Ch. F. Thiebaud, Bestandtheile der *Rinde von Iuglans cinerea.* Vf. hat in dieser Rinde eine neue, der *Chrysophansäure* sich nähernde Säure aufgefunden, neben welcher noch andere — eine in farblosen Krystallen erhaltene und eine flüchtige Säure — vorkommen. Tannin fand sich nicht, dagegen viel Fett und ein (nicht isolirter) Bitterstoff. Die Asche enthält viel Kalium, Spuren von Natrium, Calcium und Aluminium. (Amer. J. of Pharm. [4] **2.** 250; N. Jahrb. Pharm. **38.** 34.)

R. Maly, Künstliche Umwandelung von *Bilirubin in Harnfarbstoff.* (Ann. Chem. Pharm. **161.** 369. 162. 77; C.-Bl. 1872. 180.)

Ed. Rennard, Ueber das *wirksame Princip des wässrigen Destillates der Canthariden.* Die früheren Untersuchungen, besonders von Radecki (1866) haben ergeben, dass das *Cantharidin* bei der Temperatur des siedenden Wassers nicht flüchtig und auch im wässrigen Destillate der Canthariden nicht enthalten ist, dass aber letzteres trotzdem den Tod und zwar unter allen Erscheinungen der Cantharidenvergiftung hervorbringt. Da es Rennard gelang, in einer mit dem Destillate vergifteten Katze Cantharidin vermittelst der blasenziehenden Eigenschaften desselben sicher nachzuweisen, richtete derselbe seine Aufmerksamkeit darauf, ob nicht im Destillate ein im genetischen Zusammenhange mit dem Cantharidin (Alkohol, Aldehyd) stehender Körper vorhanden sei, der im Organismus sich in Cantharidin umwandle. Es ergab sich jedoch bei Rennard's Versuchen keine solche Substanz, dagegen aber mit Sicherheit die Irrigkeit der Anschauung, dass im Cantharidindestillate kein Cantharidin sich finde. Es wurde dasselbe in einem Destillate derselben Canthariden, mit welchen Radecki gearbeitet hatte, wobei aber die doppelte Quantität derselben in Anwendung gezogen wurde, wiederum durch die physiologische Wirkung nachgewiesen, und Rennard erklärt die entgegengesetzten Resultate Radecki's daraus, dass dieser mit zu geringen Mengen und noch dazu alter Canthariden experimentirte. — Die Angaben von Robiquet und A., dass die Löslichkeit des Cantharidins in Wasser nur durch die beigemengte gelbe Materie bedingt werde, ist vollkommen unrichtig, vielmehr löst sich das Cantharidin sowohl in kaltem als in heissem Wasser. In siedendem Wasser lösen sich 0,290—0,297 p. c., in kaltem Wasser 0,02 p. c., in siedendem Alkohol 2,03—2,168 p. c., in kaltem Alkohol bis 0,127 p. c., in siedendem Benzin 3,38 p. c., in kaltem Benzin 0,51 p. c., in kochender Salzsäure von 1,17 sp. Gew. 0,3 p. c., in kalter Salzsäure 0,137 p. c. — Die Quantität des beim Erhitzen sich verflüchtigenden Cantharidins steht im umgekehrten Verhältnisse zu der zum Versuche angewendeten Menge und ist um so geringer, je weniger dicht das Cantharidin beim Krystallisiren aus einer Flüssigkeit (z. B. siedendem Wasser oder Alkohol) den Gefässwandungen anliegt. Bei Destillation mit Wasser ergab sich, dass die ersten Portionen weit mehr als die späteren enthielten, und dass dasselbe successive in den aufeinander folgenden Destillaten abnahm. Der Verflüchtigungspunkt liegt niedriger und erfolgt die Verflüchtigung schon mit Chloroformdämpfen, also bei 60°. — Im wässrigen Destillate der Canthariden ist neben dem Cantharidin noch ein animalisches Oel von niedrigem Siedepunkte vorhanden, das mit dem Alter der Spanischen Fliegen abnimmt. — In 60—70 Stück braunen, etwa 1 Linie langen Käfern, die in mehrere Jahre alten Canthariden sich fanden, war Cantharidin nicht vorhanden. (N. Jahrb. Pharm. **38.** 32.)

Ph. Schreiner, Ueber die chemischen Bestandtheile von *Melolontha vulgaris.* (Ann. Chem. Pharm. **161.** 252; C.-Bl. 1871. 726.)

Carl Schwalbe, Bereitung des *Kumys aus condensirter Milch.* Man nimmt 100 C.-C. condensirte Milch, löst dieselbe mit wenig kaltem Wasser, setzt 1,0 Grm. Milchsäure, 0,5 Grm. vorher in Wasser gelöste Citronensäure und 15,0 Grm. Rum hinzu und verdünnt

dann noch mit so viel Wasser, dass die Gesammtmenge 1000—2500 C.-C. beträgt. Dieses Gemisch wird in eine Liebig'sche Flasche gefüllt und mit Kohlensäure imprägnirt. Man lässt die Flasche in einer warmen Stube stehen und prüft die Flüssigkeit nach 2—4 Tagen. Ist starke Schaumentwickelung da und feine Gerinnung eingetreten, so ist der Kumys im richtigen Stadium. Derselbe bleibt ungefähr 8 Tage gut. Bei beständigem Gebrauch ist es natürlich nothwendig, zwei Sodawasserflaschen anzuwenden. (Berl. Kl. Wochenschr.; N. Jahrb. Pharm. **38.** 44.)

Chase fand die meisten *Handelssorten von Jod- und Bromkalium* in Nordamerika statt neutral, alkalisch und hebt hervor, dass dadurch unter Umständen Gefahren für Patienten resultiren können, wenn nämlich, wie es in Amerika oft zu geschehen pflegt, Kalium bromatum mit Morphium sulphuricum verordnet wird. In einem solchen Falle entsteht nämlich ein Niederschlag, welcher, wenn der Mixtur ein Syrup zugesetzt ist, wegen der grösseren spec. Schwere der Flüssigkeit auf der Oberfläche schwimmt. Wird dann die Mixtur vor dem Gebrauche nicht geschüttelt, so kann der Patient mit dem ersten Theelöffel eine zur Vergiftung hinreichende Menge von Morphin bekommen. Uebrigens leuchtet ein, dass auch eine Wechselzersetzung zwischen Bromkalium und Morphinsulphat stattgefunden hat, und selbst beim reinsten Bromkalium dürfte bei ungenügender Menge des Lösungsmittels ein Niederschlag von bromwasserstoffsaurem Morphin entstehen. (Amer. J. Pharm. [4] **2.** 246; N. Jahrb. Pharm **38.** 26.)

B. W. Richardson empfiehlt als *neue Aetzmittel das Kalium- und Natriumäthylat.* Die Krystalle dieser Verbindungen zerfallen bekanntlich mit Wasser in Kalihydrat und Weingeist und hierauf beruht wohl die ätzende Wirkung. (Pharm. Journ. and Transact.; N. Jahrb. Pharm. **37.** 52.)

Limousin, Ueber das *schwefelweinsaure Natron*, seine Darstellung und seine purgirenden Eigenschaften. (J. Pharm. Chim. [4] **15.** 271.)

Charles Rice, Ueber *Citras Ferri et Bismuthi.* In den öffentlichen Anstalten von New-York wird als vorzügliches Mittel gegen Dyspepsie und Gastralgie, namentlich auch bei Phthisikern, das von Rice bereitete flüssige Citras Ferri et Bismuthi, das aber wohl kaum als ein wirkliches Doppelsalz zu bezeichnen sein dürfte, angewendet. Rice verreibt 20 Grm. Citras Bismuthi mit 120 Grm. Wasser zur Paste und setzt Liq. Ammoniae q. s. zur Lösung hinzu, wobei jeder Ueberschuss von Ammoniak vermieden wird. Dazu werden 20 Grm. Citras Ammonii et Ferri und noch etwas Wasser gefügt, gelöst, filtrirt und das Filter mit so viel Wasser ausgewaschen, dass das Ganze 600 Grm. beträgt. Um diesen Liquor Ferri et Bismuthi Citratis halten zu können, ist Zusatz von Glycerin oder Sherry empfehlenswerth. 4 Grm. enthalten 0,15 Grm. des vermeintlichen Doppelsalzes. Man nimmt davon meist 8 Grm. $1/_2$ Stunde vor oder nach der Mahlzeit. Durch Eintrocknen in dünnen Schichten werden goldgelbe bis braune Lamellen erhalten, welche das Licht nicht vertragen, und von denen 0,3 Grm. = 4 Grm. des flüssigen Präparates sind. (Amer. J. of Pharm. [4] **2.** 245; N. Jahrb. Pharm. **38.** 40.)

Ueber die Constitution der sauren Salze in Lösungen,

von

Berthelot.

Man nimmt gewöhnlich an, dass die sauren Salze und die Doppelsalze sich beim Auflösen in Wasser zersetzen, der Art, dass eine verdünnte Lösung ein neutrales Salz und daneben eine freie Säure oder ein anderes neutrales Salz enthält. Diese Ansicht beruht hauptsächlich auf den thermischen Versuchen von Andrews, Graham, Favre und Silberman, aus denen hervorgeht, dass durch Mischen einer Salzlösung mit der Lösung der entsprechenden Säure oder eines anderen Salzes derselben Säure wenig oder gar keine Wärme entwickelt wird. Aus Versuchen des Vf. über die Vertheilung von Körpern zwischen zwei Lösungsmitteln scheint indess hervorzugehen, dass ein fundamentaler Unterschied zwischen den sauren Salzen existirt, je nachdem dieselben einbasische oder zweibasische Säuren enthalten: Die sauren Salze der ersteren Art werden nämlich vollständig oder fast vollständig zersetzt, während die der zweiten Art nur eine theilweise Zersetzung erleiden, welche mit den Mengen von Wasser, Säure und neutralem Salze variirt. Derselbe Gegensatz zwischen einbasischen und mehrbasischen Säuren lässt sich auch auf thermochemischem Wege nachweisen.

Es wurden zunächst einbasische Säuren (Salpeters. u. Salzs.), von jeder 1 Aeq. in 2 Ltr. Wasser gelöst, mit 1 Aeq. entsprechender Salze gemischt, wobei sich ergab:

$KCl + HCl$	$-0{,}03$ Cal.	$NO_6K + NO_6H$	$+0{,}01$ Cal.
$NaCl + HCl$	$-0{,}03$ „	$NO_6Na + NO_6H$	$-0{,}04$ „
$AmCl + HCl$	$-0{,}04$ „	$NO_6Am + NO_6H$	$+0{,}02$ „

Diese Zahlen, welche die Grenzen der Fehlerquellen nicht überschreiten, zeigen, dass zwischen den Säuren und den Salzen keine wahrnehmbare chemische Wirkung stattfindet.

Darauf wurden mit Schwefelsäure u. Oxalsäure folgende Versuche ausgeführt:

$SO_4K + SO_4H$	$-1{,}04$ Cal.	$SO_4Am + SO_4H$	$-0{,}93$ Cal.
$SO_4N + SO_4H$	$-1{,}05$ „	$\frac{1}{2}C_4Na_2O_8 + \frac{1}{2}C_4H_2O_8$	$-0{,}42$ „

Hieraus folgt, dass zwischen den zweibasischen Säuren und ihren neutralen Salzen eine eigenthümliche Reaction vorgeht. Um dieselbe genauer zu studiren, wurden folgende Versuche ausgeführt. Zuerst löste man 1 Aeq. zweifach schwefels. Kalis in 2 Ltr. Wasser und fügte darauf immer steigende Mengen verdünnter Schwefels. (1 Aeq. = 1 Ltr.) hinzu. Man erhielt:

$SO_4K + SO_4H$	$-1{,}23$ Cal.	$SO_4K + 5\,SO_4H$	$-1{,}84$ Cal.
$SO_4K + 2\,SO_4H$	$-1{,}59$ „	$SO_4K + 10\,SO_4H$	$-1{,}90$ „

Hieraus folgt, dass die Absorption der Wärme mit der Menge der Schwefelsäure zunimmt, doch nähert sich diese Absorption einem Grenzwerthe, der, wie es scheint, in der Nähe von $-2{,}0$ liegt. Diese Zahl mag als diejenige Absorption gelten, welche der vollständigen Umwandlung von 1 Aeq. neutralem schwefels. Kali in das saure Salz entspricht. Für die Oxalsäure erhielt man analoge Resultate. Hier scheint der Grenzwerth in der Nähe von $-0{,}6$ zu liegen.

Die Versuche wurden nun umgekehrt, indem man zu 1 Aeq. Schwefelsäure, auf 1 Ltr. verdünnt, steigende Mengen einer Lösung von neutralem schwefels. Kali (1 Aeq. = 1 Ltr.) hinzufügte:

$SO_4H + SO_4K$	$-1{,}26$ Cal.	$SO_4H + 5\,SO_4K$	$-1{,}99$ Cal.
$SO_4H + 2\,SO_4K$	$-1{,}70$ „	$SO_4H + 10\,SO_4K$	$-2{,}20$ „

Also findet auch in diesem Falle Wärmeabsorption Statt, welche mit der Zunahme des neutralen Salzes wächst, und wie es scheint liegt auch hier das Maximum der Absorption in der Nähe von $-2{,}0$, welche Zahl derjenigen Wärmeabsorption entsprechen dürfte, die bei der vollständigen Umwandlung von 1 Aeq. Schwefels. in zweifach schwefels. Kali erfolgt. Für oxals. Natron fand man ähnliche Zahlen und hier scheint der Grenzwerth ebenfalls in der Nähe von $-0{,}6$ zu liegen.

Man änderte jetzt die Menge des Wassers ab, indem man bei den folgenden vier Versuchen immer 1 Aeq. Schwefels. und 1 Aeq. Kali anwendete, doch diese Substanzen bei dem ersten Versuche je in 1 Ltr., bei dem zweiten in 2, bei dem dritten in 4 u. bei dem vierten in 10 Ltr. Wasser löste:

SO_4K (1 Ltr.) + SO_4H (1 Ltr.)	$-1{,}23$ Cal.	SO_4K (4 Ltr.) + SO_4H (4 Ltr.)	$-0{,}98$ Cal.
SO_4K (2 Ltr.) + SO_4H (2 Ltr.)	$-1{,}04$ „	SO_4K (10 Ltr.) + SO_4H (10 Ltr.)	$-0{,}80$ „

Die Wärmeabsorption ist also um so geringer, je verdünnter die Lösungen sind. Wenn man annimmt, dass diese Absorption der Bildung einer gewissen Menge Disulphat entspricht, so folgt, dass sich von diesem Salze um so weniger bildet, je grösser die Menge des Wassers ist, innerhalb dessen die Reaction verläuft. Entspricht die Zahl $-2{,}0$ der vollständigen Verbindung von SOK_4 mit SOH_4, so ergiebt sich, dass 1 Aeq. Disulphat durch 2 Ltr. Wasser etwa zu einem Drittel u. durch 20 Ltr. Wasser zu etwas mehr als der Hälfte zersetzt wird. In Folge dieser progressiven Zersetzung entwickelt eine Lösung von zweifach schwefels. Kali beim Verdünnen mit Wasser Wärme. Verdünnt man z. B. eine Lösung, welche 40 Grm. dieses Salzes im Liter enthält, mit dem gleichen Vol. Wassers, so entwickeln sich 1 Aeq. Salz $+0{,}33$ Cal., während durch gleiche Verdünnung äquivalenter Mengen von neutralem schwefels. Kali und Schwefels. (jedes für sich) nur etwa $+0{,}96$ Cal. entwickelt werden. Die partielle Zersetzung des zweifach schwefels. Kalis wird auch noch dadurch bestätigt, dass aus einer heissen Lösung dieses Salzes bei der Abkühlung neutrales Salz auskrystallisirt; dass dies nicht etwa auf der geringeren Löslichkeit des neutralen Salzes beruht, geht daraus hervor, dass die Abscheidung des neutralen Salzes nicht erfolgt, wenn man einen Ueberschuss von Schwefelsäure hinzusetzt.

Diese Thatsachen zeigen, dass sich zwischen dem Wasser, einer zweibasischen Säure und einem neutralen und einem sauren Salze derselben Säure ein gewisses Gleichgewicht herstellt, in Folge dessen diese vier Körper zugleich nebeneinander in der Lösung existiren. Die Natur des Gleichgewichtes hängt von den relativen Mengen der Componenten ab.

Es handelt sich jetzt nur noch darum, zu erklären, weshalb bei der Entstehung eines zweifach schwefelsauren Salzes innerhalb einer Lösung Wärmeabsorption stattfindet. Folgende Fortsetzung der Versuche ist der Erörterung dieses Gegenstandes gewidmet.

Mehrere chemische Vorgänge concurriren hier mit einander, von denen der Hauptvorgang, nämlich die Bildung des zweifach schwefelsauren Salzes, für sich betrachtet, von einer beträchtlichen Wärmeentwickelung begleitet ist. Letztere lässt sich mit Hülfe folgender Daten, die sich auf Temperaturen von 22—24° beziehen, berechnen:

1. Nach des Vf's. Versuchen absorbirt die Lösung von $S\Theta_4K$ (1 Thl. Salz + 50 Thle. Wasser)	—3,02 Cal.
Die Lösung desselben Salzes in $11^1/_2$ Thl. Wasser, vorherbereitet, absorbirt, wenn sie danach mit einem gleichen Vol. Wasser verdünnt wird	—0,11 „
Verdünnung mit einem neuen Vol. Wasser	—0,04 „
Die Lösung von $11^1/_2$ Thl. Wasser, verdünnt mit 5 Vol. Wasser, absorbirt	—0,16 „
2. $S\Theta_4H + 110 H_2\Theta_2$ nach Thomsen	+8,54 „
Vf. fand, dass diese Lösung, mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt, entwickelt +0,14 Cal. / Fügt man dieser Flüssigkeit noch 5 Vol. Wasser hinzu +0,19 Cal.	+0,33 „
3. $S_2\Theta_8KH$ (1 Thl. Salz und 50 Thle. Wasser)	—3,27 „
Der vorigen Lösung 1 Thl. Salz hinzugefügt	—3,72 „
Also 1 Thl. Salz + 25 Thle. Wasser	—3,50 „

Die Lösung dieses Salzes absorbirt also um so mehr Wärme, je kleiner die Wassermenge ist, was mit der Thatsache, dass durch Verdünnung dieser Lösung Wärme entwickelt wird, in Uebereinstimmung steht.

4. Denkt man sich nun ein Anfangssystem $S\Theta_4H$ (1 Aeq. = 2 Ltr.) und $S\Theta_4K$ (1 Aeq. = 2 Ltr.) und ein Endsystem $[S\Theta_4H + S\Theta_4K]$ (1 Aeq. = 4 Ltr.), so ergiebt sich folgende Gleichung:

1. Gang:	Man mischt einfach beide Flüssigkeiten		—1,04 Cal.
2. Gang:	Man trennt $S\Theta_4H$ von der Lösung	—8,54	
	Man trennt $S\Theta_4K$ von der Lösung	+2,98	
	Man verbindet $S\Theta_4K + S\Theta_4H$	x	
	Man löst $S_2\Theta_8KH$	—3,48	
	Summa	—9,04 + x =	—1,04 Cal.

Hiernach ist x = +8,0 und dieses ist die Wärmemenge, welche bei der Bildung des zweifach schwefels. Kalis bei 23° frei wird.

Es lässt sich nun leicht einsehen, warum bei der Entstehung des Disulphates in Lösung Abkühlung anstatt Erwärmung eintritt: Man braucht nur zu erwägen, dass verschiedene Reactionen von entgegengesetzten Zeichen entweder successiv oder gleichzeitig verlaufen, unter denen zwei von beträchtlicher Wärmeabsorption begleitet sind, nämlich die Trennung von Wasser und Schwefelsäure und die Auflösung des Disulphates. Umgekehrt muss die Verdünnung einer Lösung von Disulphat Wärme entwickeln, hauptsächlich weil in Folge der Spaltung des Salzes eine gewisse Quantität Schwefelsäure frei wird, welche bei ihrer Verdünnung mit Wasser Wärme frei macht. (In Folge einer gleichen, aber noch complicirteren Aufeinanderfolge einzelner Vorgänge erklärt sich auch die beträchtliche, unter günstigen Umständen bis auf — 28° gehende Abkühlung bei der Auflösung von krystallisirtem schwefelsauren Natron in vorher verdünnter Schwefelsäure; denn hierbei findet erstens eine chemische Trennung zwischen Sulphat und Krystallwasser, zweitens eine Trennung zwischen Säure und Wasser und drittens eine Auflösung des entstandenen Disulphates statt, welche Vorgänge sämmtlich mit einer Wärmeabsorption verbunden sind.)

In allen Fällen ist die Entstehung des alkalischen Disulphates der herrschende Vorgang, welcher den Verlauf der übrigen regelt. Vf. will diese Erscheinungen unter Anwendung von Salpeters. und Salzs. noch weiter verfolgen. Zunächst aber war ihm darum zu thun, die Erscheinungen der Hydratation und der Zersetzung während des Actes der Auflösung genauer zu erforschen, indem er das Verhalten des wasserfreien Disulphates mit dem des wasserhaltigen verglich.

1 Thl. wasserfreies Salz, $S_2\Theta_7K$ (dargestellt durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf trocknes Sulphat und im Oelbade bei 180° in einem Strome trockner Kohlensäure geschmolzen) zeigt, wenn es in 40 Thln. Wasser gelöst wird, eigenthümliche thermische Erscheinungen. Die Lösung kühlt sich stark ab, was einer Wärmeabsorption von —1,91 Cal. für 1 Aeq. Salz entspricht; allein diese Grösse variirt bei den einzelnen Versuchen, weil man nicht Zeit hat, die vollständige

Lösung des Salzes zu bewirken, ohne dass Zersetzung desselben eintritt. Denn nach ungefähr 1 Min. steigt das Thermometer wieder, Anfangs rasch, dann langsamer, und bleibt erst nach etwa 5 oder 6 Min. constant. Schliesslich beobachtete man eine Wärmeentwicklung von +0,58 Cal. für 1 Aeq. Salz. Von diesen beiden entgegengesetzten Wirkungen entspricht nach des Vf's. Ansicht die erste der reinen einfachen Auflösung des wasserfreien Disulphates, die zweite der Verbindung desselben mit Wasser. Uebrigens ist diese Verbindung nach einigen Minuten keineswegs vollendet. Denn als Vf. unmittelbar, nachdem die vorhergehenden Messungen ausgeführt worden waren, 1 Aeq. Kali der Flüssigkeit zusetzte, um das Ganze in neutrales Sulphat zu verwandeln, so erhielt er eine Wärmeentwicklung von +17,11. Hätte man mit einer äquivalenten Lösung von hydratischem Disulphat gearbeitet, so wäre +16.24* erhalten worden. Die Differenz 17,11—16,24=0,87 muss man daher zu +0,58 addiren und das Resultat +1,45 entspricht der Wärme, welche durch Umwandlung des wasserfreien Disulphates in gelöstes Disulphat entwickelt wird.

Es möge nun die Wärme berechnet werden, welche bei der Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure mit trocknem schwefels. Kali, $SO_3 + SO_4K = S_2O_7K$, frei wird.

Anfangssystem:	Wasserfreie Säure, trocknes Sulphat u. Wasser (4 Ltr.)	
Endsystem:	Disulphat-Hydrat in Lösung.	x
1. Gang:	$SO_3 + SO_4K = S_2O_7K$	+1,45
	$S_2O_7K + HO + Aq = S_2O_8KH$ gelöst	+0,11
	Verdünnung	x +1,56.
2. Gang:	SO_3 + Wasser; SO_4K + Wasser; darauf reciproke Wirkung.	

Vf. hat von Neuem die Wärmemenge bestimmt, welche bei der Auflösung von wasserfreier Schwefelsäure in Wasser frei wird, da ihm die Zahlen von Hess (20,4) und von Abria (17,6 u. 18,0) zu wenig übereinstimmten. Er fand

1 Thl. Schwefelsäureanhydrid + 400 Thle. Wasser, 4 SO_3	+18,70 Cal.
„ „ + 172 „ „	+18,60 Cal.

Diese Zahlen weichen von den von Abria erhaltenen nicht bedeutend ab, sind aber noch zu niedrig, weil es dem Vf. nicht gelingen wollte, die Entwicklung einer geringen Menge von Dämpfen, welche aus dem Calorimeter entwichen, zu vermeiden. Man hat hiernach

SO_3 + Wasser	+18,65 Cal.
SO_4K + Wasser	— 2,98 „
$SO_4H + SO_4K$	— 1,04 „
Summa	+14,63 Cal.

Demnach ist x = 14,63—1,56 = + 13,7, d. i. die Wärme, welche frei wird, wenn $SO_3 + SO_4K$ sich zu festem S_2O_7K vereinigen. Die Hydratation des Salzes $S_2O_7K + HO = S_2O_8KH$ entwickelt 5,0 oder die Hälfte der durch $SO_3 + HO = SO_4H$ entwickelten Menge (welche = 16,1 ist). (C. r. 75. 207 u. 263.)

Untersuchungen über die krystallinische Dissociation (Fortsetzung); Grösse und Vertheilung der Arbeit in den Salzlösungen (1. Theil),

von

P. A. Favre und C. A. Valson.

Es gilt als ein allgemeines Princip, dass verschiedene Kräfte, welche nöthig sind, ein und denselben Effect hervorzubringen, unter einander äquivalent sind, so dass es, wenn ein gewisser Effect durch verschiedene Ursachen erzeugt wird, genügt, eine der Kräfte, welche die Wirkung hervorbringen, messen zu können, um zugleich auch das Maass für die übrigen zu haben. Wenn nun ein Salz in Wasser gelöst wird, so findet im Allgemeinen eine Contraction des Gesammtvolumens statt, welche

---

* Das wasserhaltige zweifach schwefelsaure Kali giebt in dem Augenblicke, in welchem es sich eben gelöst hat, genau dieselbe Wärmemenge, wie ein äquivalentes Gemenge der Lösungen von schwefels. Kali und Schwefelsäure. Die Flüssigkeit erreicht also sofort ihren Gleichgewichtszustand. Nach Ablauf einer Woche erhält man die gleiche Zahl.

leicht zu messen ist, indem man die Dichte der Salzlösung mit den Dichten des Salzes und der Flüssigkeit vergleicht. Derselbe Effect kann aber auch auf verschiedene andere Weise hervorgebracht werden, so z. B. durch Erniedrigung der Temperatur und durch Druck. Hiernach müssen die Contractionen, die eine Flüssigkeit 1. durch Temperaturerniedrigung, 2. durch äusseren Druck, 3. durch die Coercitivwirkung eines darin gelösten Körpers erleidet, Wirkungen derselben Ordnung und in Folge dessen in Bezug auf die Kräfte, durch welche sie erzeugt werden, äquivalent sein. Da es nun leicht ist, die beiden ersten Wirkungen zu messen, so lässt sich daraus ein Schluss auf die Grösse der dritten ziehen.

Nach H. Kopp ist der Ausdehnungscoëfficient des Wassers bei 15° ungefähr 0,0001320. Daraus folgt, dass sich 1 Ltr. Wasser, wenn er um einen Grad abgekühlt wird, auf 999,8680 C.-C. zusammenzieht und dass eine Contraction von 1 C.-C. pro Ltr. einer Temperaturerniedrigung um 7,576° entspricht, d. i. = 7576 Cal. (den Grm. als Einheit genommen). Diese Zahl ist also das Maass der Arbeit, welche nöthig ist, 1 Ltr. Wasser um 1 C.-C. bei 15° zusammenzudrücken. — Andererseits ist nach Regnault der Compressionscoëfficient des Wassers = 0,00004685 für 1 Atmosphäre. Daraus folgt, dass zur Zusammendrückung von 1 Ltr. Wasser um 1 C.-C. eine Kraft von 21,34 Atmosphäre nöthig ist.

Es ist von wissenschaftlichem Interesse, direct die Wärmemenge zu bestimmen, welche entwickelt wird, wenn man das Wasser mechanisch zusammendrückt. Nach dem Vorhergehenden ist zu erwarten, dass ein Druck von 21,34 Atmosphären bei 15° auf 1 Ltr. Wasser eine Wärmemenge von 7576 Cal. entwickeln müsste. Die Vff. beabsichtigen diese Verification auszuführen und sind bereits mit der Construction der dazu nöthigen Apparate beschäftigt.

Nimmt man nun ferner an, dass die Contraction des Wassers durch Auflösung eines Salzes bewirkt ist, so möge zum besseren Verständniss dieses Vorganges zunächst von der Condensation eines Gases ausgegangen werden. Gewisse feste Körper, z. B. Kohle, besitzen die Eigenschaft, Gase in sich zu verdichten, z. B. Kohlensäure. 1 Aeq. Kohlens. entwickelt, indem es in den festen Zustand übergeht, 3058 Cal., während bei seiner Condensation durch Kohle 3278 Cal. frei werden. Hieraus darf man schliessen, dass in letzterem Falle die Condensation des Gases weiter vorgeschritten ist als im ersteren. Der Versuch zeigt überdies, dass die zuerst fixirten Kohlensäuretheilchen beträchtlich mehr Wärme entwickeln, als die späteren; man ist daher zu der Annahme veranlasst, dass jedes Kohlensäuremolekül sich wie ein Actionscentrum verhält, um welches herum sich allmälig mehr feste Kohlensäureschichten gruppiren, welche um so stärker condensirt sind, je näher sie dem Centrum stehen.

Die Contractionserscheinungen, welche man bei den Salzlösungen beobachtet, führen zu einer ähnlichen Annahme. Nimmt man z. B. an, dass man einen Sodakrystall, bei dessen Bildung das wasserfreie Salzmolekül auf das Krystallwasser bereits durch Zusammenziehung des letzteren bemerkbare (s. u.) Coercitivwirkung ausgeübt hat, in Wasser auflöst, so werden die Wassermoleküle um das Salzmolekül herum ähnlich condensirt, wie die Kohlens. um das Kohlenstoffmolekül. Diese Coercitivwirkung des Salzes auf das Lösungsmittel wird übrigens durch verschiedene Erscheinungen bestätigt, von denen hier nur die Erhöhung des Siedepunktes, die Erniedrigung des Gefrierpunktes und die Verminderung der Spannung der von der Flüssigkeit ausgegebenen Dämpfe erwähnt werden möge.

Kurz, wenn sich ein Salz in Wasser löst, so sucht sich ein jedes Molekül mit den benachbarten Wassermolekülen ins Gleichgewicht zu setzen: Das Wasser übt auf das Salz eine dissociirende und das Salz auf das Wasser eine Coercitivwirkung aus. Dieser gegenseitige Einfluss wird sich innerhalb der Wirkungssphäre des Moleküls geltend machen und daraus folgt ein neuer Gleichgewichtszustand zwischen dieser Sphäre und den nächst gelegenen Flüssigkeitstheilchen u. s. w. So wirkt ein jedes einzelne Salzmolekül und das Gesammtgleichgewicht ist die Resultante sämmtlicher partiellen Gleichgewichtszustände.

Nimmt man nun an, dass man in 1 Ltr. Wasser eine solche Menge Salz löst, dass dadurch eine Zusammenziehung von 1 C.-C. erzeugt wird, so kann man nach dem

Obigen sagen, dass die Gesammtheit der ins Spiel tretenden Kräfte, welches auch immerhin ihre Vertheilung sein möge, äquivalent mit 7576 Cal. oder mit einem Drucke von 21,34 Atmosphären ist. Für wasserfreies und wasserhaltiges schwefels. Natron ergaben sich folgende Werthe:

Wasserfreies Salz (Aequivalent)	P = 71 Grm.
„ „ (Dichte)	D = 2,681 Grm.
„ „ (Volum)	$V = \frac{P}{D} = 26,5$ C.-C.
Wasserhaltiges Salz m. 10 HO (Aeq.)	P = 161 Grm.
„ „ (Dichte)	D = 1,463 Grm.
„ „ (Volum)	$V = \frac{P}{D}$ 110,0 C.-C.

Addirt man zu dem Vol. des wasserfreien Salzes, 26,5 C.-C., das Volum von 10 HO = 90,0, so erhält man 116,5 C.-C, während das Vol. des krystallisirten Salzes nur 110,0 C.-C. ist. Dies führt zu folgenden Schlüssen:

1. Schwefelsaures Natron und Wasser erleiden, wenn sie sich unter Krystallgestalt vereinigen, eine Contraction von 6,5 für 116,5 d. i. etwa $^1/_{18}$ des Gesammtvolums.

2. Wenn man ein 1 Aeq. (71 Grm.) wasserfreies schwefels. Natron in 1 Ltr. Wasser löst, so erhält man eine Flüssigkeit, deren Dichte 1,0606 und deren Volum folglich = 1009,8 C.-C. ist. Da das wasserfreie Salz selbst ein Volum von 26,5 besitzt, so hat das Gesammtvolum beider durch die Auflösung eine Contraction um 26,5—9,8 = 16,7 C.-C. erfahren.

3. Wenn man in gleicher Weise in 1 Ltr. Wasser 1 Aeq. (161 Grm.) krystallisirtes schwefels. Natron löst, so ist die Dichte der Lösung 1,0559, also das Volum derselben 1099,5 C.-C. Da das krystallisirte Salz selbst ein Volum von 110,0 C.-C. besitzt, so hat eine Contraction des Gesammtvolums von 1110,0—1099,5 = 10,5 C.-C. stattgefunden. Als Verification diente Folgendes:

1. Wenn man zu der Contraction 6,5 (welche in Folge der Krystallbildung eintritt) 10,5 (entsprechend der Contraction durch Auflösung des Krystalles) addirt, so erhält man 17 C.-C., eine Zahl, welche mit der oben gefundenen 16,7 C.-C. übereinstimmt.

2. Wenn man zu der Volumzunahme 9,88 C.-C. (bewirkt durch Auflösen des wasserfreien Salzes in 1 Ltr. Wasser) 90 C.-C. (Volum von 10 Aeq. Wasser) addirt, so erhält man 99,8 C.-C., welche Zahl ebenfalls fast genau mit der oben erhaltenen 99,5 übereinstimmt, woraus man sieht, dass das Krystallwasser sich beim Auflösen des Salzes einfach dem Lösungsmittel hinzuaddirt.

Um nun die Kraft zu bestimmen, welche nöthig ist, um das als Lösungsmittel dienende Wasser ebenso stark zusammenzudrücken, wie es durch Auflösung des Salzes contrahirt wird, so hat man die oben erhaltenen Zahlen 7576 Cal. resp. 21,34 Atm. mit der Zahl der Cubikcentimeter zu multipliciren.

Man erhält auf diese Weise folgende Tabelle:

1 Aeq. Salz gelöst in 1 Ltr. Wasser.	Contraction des Volums.	Contraction, gemessen in Calorien.	Contraction, gemessen in Atmosphären.	Cal. beobachtet im Calorimeter.
Wasserfreies Salz	16,7 C.-C.	126519 Cal.	356 Atm.	+354
Hydrat	10,5 „	79548 „	224 „	—9300
Krystallbildung	6,5 „	49244 „	139 „	+9654

Die Zahlen der dritten Columne für die in Calorien gemessenen Contractionen weichen sehr beträchtlich von den directen Beobachtungsresultaten der letzten Columne ab. Man sieht zu gleicher Zeit, dass bei der Auflösung das Wasser dem Salze fast die ganze durch seine Contraction entwickelte Wärme abtritt. Nennt man T und T' die innere Arbeit der Association zwischen Salz und Wasser, ausge-

drückt in Calorien, so hat man für das wasserfreie Salz $T + 354 = 126519$ Cal., woraus $T = 126165$ Cal.; und für das Hydrat $T' - 9300 = 79548$ Cal., woraus $T' = 88848$ Cal. Hieraus ergiebt sich $T - T' = 37317$ Cal., welche Zahl die durch das Wasser (10HO) an das Salz SO_4Na zur Bildung des Krystalles $SO_4Na, 10HO$ abgetretenen Cal. ausdrückt und welche hinreichend genau mit der am Schlusse der hier folgenden Tabelle stehenden, durch den Versuch gefundenen Zahl 39590 übereinstimmt.

Man hat hiernach für den Werth und die Vertheilung der Arbeit folgende Zusammenstellung:

Calorien, entwickelt durch das Wasser für eine Contraction von	16,7 C.-C. in $SO_4Na + Aq$	126519 Cal.
	10,5 „ „ $SO_4Na, 10HO + Aq$	79548 „
	6,5 „ „ $SO_4Na + 10HO$	49244 „
Algebraische Summe der durch Calorimeter angegebenen Calorien.	$SO_4Na + Aq$	+354 „
	$SO_4Na, 10HO + Aq$	—9300 „
	$SO_4Na + 10HO$	+9654 „
Cal. als Maass der inneren Associationsarbeit zwischen Salz und Wasser	$SO_4Na + Aq$	126165 „
	$SO_4Na, 10HO + Aq$	88848 „
	$SO_4Na + 10HO$	39590 „

(C. r. 75. 330.)

Technische Notizen.

Schweissen von Kupfer nach W. Rehbein. Ueber diese — vorausgesetzt, dass sie sich bewährt — sehr wichtige Erfindung berichtet der „Baltimore Wecker": Nach fünfzehnjährigen, mit grösster Beharrlichkeit fortgesetzten Versuchen hat W. Rehbein jetzt das Problem gelöst, Kupfer zu schweissen. Bekanntlich musste das Kupfer bisher an den Verbindungsstellen gelöthet werden. Die Arbeit des Löthens ist aber schwierig, und wo die gelötheten Stellen eine starke Kraft aushalten müssen, gehen dieselben gewöhnlich aus einander. In Folge dessen hat man bisher davon absehen müssen, Kupfer zur Herstellung von Ankerketten zu benutzen, obgleich es sich, weil es durch Salzwasser nicht angegriffen wird, dazu bedeutend besser eignet, als das Eisen. Rehbein hat für seine Erfindung von der Regierung der Vereinigten Staaten ein Patent erhalten. Man hat eine von ihm als Probe gelieferte Kette einer ungeheuren Spannung ausgesetzt, und war nicht im Stande, dieselbe zu zerreissen. Nur ein Glied brach bei noch weiter erhöhter Spannung, aber nicht an der geschweissten Stelle, sondern im Metall. Eine geschweisste kupferne Kette lässt sich für beinahe die Hälfte der Kosten einer gelötheten herstellen. Nicht mindere Bedeutung erhält diese Entdeckung dadurch, dass Kupferabfälle zu grösseren Platten zusammengeschweisst werden können, während dieselben früher den Process des Einschmelzens und Auswalzens von Neuem durchmachen mussten. (Polyt. Notizbl. 1872. 10.)

Bibliographie.

Annuaire météorologique de l'Observatoire de Paris pour l'an 1872. In -18, 323 p. Paris, imp. et lib. Gauthier-Villars. 2 fr. (1 février.)

Archiv für die naturwissenschaftl. Landesdurchforschung von Böhmen, herausg. von den beiden Comité's f. Landesdurchforschung, unter Red. von Dr. *C. Koristka* und *J. Krejci*, Proff. 2. Bd. 3—5. Abtheil. hoch 4. Prag, 1871. (Rziwnatz.) 4 Thlr. 4 gr.

Bell (J. Lowthian), Chemical Phenomena of Iron Smelting; an Experimental and Practical Examination of the Circumstances which determine the Capacity of the Blast Furnace, the temperature of the Air, and the Proper Condition of the Materials to be operated upon. 8vo. pp. 460, cloth, (Routledge.) 15 s.

Bernard, Dr. J., Repertorium der Chemie f. studirende Mediciner, Pharmaceuten etc. nach dem neuesten Standpunkte d. Wissenschaft und auf Grund d. atomist. Theorie bearb. 1. Thl. Anorganische Chemie. 8. (VI. 200 S.) Breslau, Maruschke u. Berendt. 2/3 Thlr.

Berthelot, Traité élémentaire de chimie organique. In -8°, XVI-604 p. Paris, imp. Cusset et Co. lib. Dunot. (7 mars.)

Beudant, Minéralogie et géologie; 13 édition. In -12, X-348 p. Paris, imp. Raçon et Co.; lib. V. Masson et fils; Garnier frères. (3 février.) 6 fr.

Birnbaum, Prof Dr. Carl, Löthrohrbuch. Anleitung zur Benutzung des sogen. trocknen Weges bei chemischen Analysen. Mit in den Text eingedr. Holzst. gr. 8. (XI, 69 S.) Braunschw. Vieweg u. Sohn. 1/2 Thlr.

Bobierre, Leçons de chimie agricole, études sur l'atmosphère, le sol et les engrais. Avec une introduction par *Jules Rieffel.* 2 édition, entièrement refondue et augmenté de notions sur l'analyse des matières fertilisantes. In -8°, VIII-604 p. Corbeil, imp. Crété fils; Paris, lib. G. Masson.

Bode, Ingen. Frdr., Beiträge zur Theorie u. Praxis der Schwefelsäure-Fabrication. gr. 8. (III, 181 S.) Berlin, Oppenheim. 5/6 Thlr.

Bouchut, Recherches thérapeutiques sur les substances et les alkaloides tirés de l'opium, tels que la morphine, la codéine, la narcéine, l'acide opianique, la thébaine, la narcotine, la papaverine, la méconine. In -8°, 27 p. Paris, imp. Hennuyer. (22 mai.)

Buisson. Etude sur le cundurango de Loja. Précédée d'une notice historique et botanique présentée par Triana à l'Académie des sciences de Paris. In -8°, 31 p. Paris, imp. Parent. (10 mai.)

Bulletin de la Société académique du Var. Nouvelle série. T. 4. In -8°, X-393 p. Toulon, imprim. Laurent.

Büchner, Prof. Dr. Ph., Th., Lehrbuch der anorgan. Chemie nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft. Mit 108 in den Text gedr. Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel (in qu. gr. 4.) 3. Abth. (Schluss des Werkes.) gr. 8. (XVI u. S. 737—964.) Braunschw., Vieweg u. Sohn. 1/2 Thlr. (compl. 5 2/3 Thlr.

Cohn, Prof. Dr. Ferd., die Entwicklung der Naturwissenschaft in den letzten 25 Jahren. Ein Vortrag. 2. Aufl. gr. 8. (36 S.) Breslau, Kren's Verl. 1/4 Thlr.

Dammer, Dr. Otto, kurzes chem. Handwörterb. zum Gebr. f. Chemiker, Techniker, Aerzte etc. 1. Lfg. Lex. -8. (S. 1—64.) Berlin, Oppenheim. 12 gr.

Devouges. Essai théorique, expérimental et descriptif sur les eaux minérales des Monts-Boussard, près Saint-Florentin (Yonne). In -8°, II-61 p. Châtillon-sur-Seine, imp. Cornillac; Saint-Florentin, lib. Ricard; tous les libraires du département.

Enciclopedia di chimica scientifica industriale, ossia dizionario generale di chimica colle applicazioni. Opera originale diretta dal Cav. Francesco Selmi e compilata da un eletta di chimici italiani. Dispense 56, 57—64. in -8. Torino e Napoli, Unione Tipografico Editrice. Cadun fascicolo. L. 1,60.

Fabre. Chimie élémentaire. In -18, IV-243 p. avec. fig. Versailles, imp. Crété; Paris, lib. Delagrave et Co. 1 fr. 50 c.

Feser, Prof. Joh., Lehrbuch der theoretischen und praktischen Chemie f. Aerzte, Thierärzte und Apotheker. Mit vielen in den Text eingedr. Abbild. u. e. farb. Spectraltafel. 1. Hälfte. gr. 8. (IV, 368 S.) Berlin, Hirschwald. 2 Thlr.

(Fortsetzung folgt.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

ANZEIGER.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 37. Chemisches 11. September 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

H. Landolt, Vorlesungsversuch zur Demonstration des Satzes, dass den *Moleculargewichten gleiche Dampfräume* entsprechen. Vf. füllt 6 Glasröhren von 750 Mmtr. Länge, oben geschlossen, mit Quecksilber, stellt dieselben in einer Quecksilberwanne neben einander verkehrt auf und bringt in jede das Moleculargewicht einer flüchtigen Substanz. Er wählt für die erste 18 Milligrm. Wasser, für die zweite 137,5 Milligrm. Phosphortrichlorid, für die dritte 119,5 Milligrm. Chloroform, für die vierte 46 Milligrm. Alkohol, für die fünfte 88 Mgrm. Essigäther = $\Theta_4H_8\Theta_2$, und für die sechste 44 Mgrm. Essigäther = $\Theta_4H_4\Theta$. Die Röhren sind mit einem passenden Kasten, der an den beiden gegenüberliegenden Seiten mit Glaswänden versehen ist, umgeben; in diesen wird Wasserdampf eingeleitet, welcher durch eine oben gelassene Oeffnung entweicht. Anfangs sinkt das Quecksilber in den einzelnen Röhren je nach der verschiedenen Tension der Dämpfe verschieden rasch, stellt sich aber dann bei 5 Röhren ganz gleich. Bei der letzten bleibt es natürlich bedeutend länger. (Ber. Chem. Ges. 5. 499.)

J. Pierre und **E. Puchot**, Beobachtungen über die *Siedetemperatur von Flüssigkeitsgemengen*. (Ann. Chem. Pharm. **163**. 293; C.-Bl. 1872. 530.)

Jul. Thomsen, Ueber die *Bildungswärme der Säuren des Stickstoffes*. Vf. hat früher (C.-Bl. 1872. 257) die Ungiltigkeit der von Berthelot in verschiedenen Abhandlungen über die Bildungswärme der Nitrate und anderer Stickstoff enthaltender Körper dargethan. Berthelot hat versucht, die von dem Vf. gemachten thermochemischen Bestimmungen, worauf er sein Urtheil gestützt hat, zweifelhaft zu machen (C.-Bl. 1872. 497). Vf. hat die Wärmeentwicklung bei der Umwandlung des Stickoxydes in eine wässrige Lösung von Untersalpetersäure auf die Art bestimmt, dass er erst die Wärme bei der Verbindung des Stickoxydes mit Sauerstoff (N_2O_2,O_2) und dann die der Absorption der gasigen Untersalpetersäure in Wasser begleitende Wärme gemessen hat. Nun sagt Berthelot: „La réaction entre le bioxyde d'azote et l'oxygène, quels qu'en fussent les produits, était-elle totale dans le premier calorimètre de Mr. Thomsen, ou ne s'est-elle pas achevée dans le deuxième en présence de l'au?“ Es ist aber erstens für die Berechnung der Reaction (N_2O_2,O_2,Aq) ganz gleichgültig, ob die Reaction (N_2O_2,O_2) vollständig ist oder nicht, wenn nur die Flüssigkeit des zweiten Calorimeters die Zusammensetzung N_2O_4Aq wird, was durch die nach jedem Versuche ausgeführte Analyse bestätigt worden ist. Es ist ja

$$(N_2O_2,O_2,Aq) = (N_2O_2,O_2) + (N_2O_4,Aq)$$

und die Summe der rechten Seite der Gleichung wird immer dieselbe sein, denn was an der ersten Grösse fehlt, wird sich in der zweiten wiederfinden; nach den von dem Vf. bestimmten Zahlen wird deshalb

$$(N_2O_2,O_2,Aq) = 54641^c,$$

selbst wenn nach der Meinung Berthelot's die Reaction (NO,O) nicht vollständig im ersten Calorimeter wird. — Zweitens ist es aber ganz unnatürlich, der Reaction (NO,O) einen „caractère lent et progressif“ beizulegen; denn dann müssten die Resultate der einzelnen Versuche sehr abweichend ausfallen, je nach der Zeit, während welcher die Gase im Calorimeter verweilen, und nach dem Mischungsverhältnisse derselben. Das ist aber nicht der

Fall, denn die Abweichungen der Resultate der einzelnen Versuche differiren nur etwa um 1 p. c. vom Mittel. Jedenfalls begeht BERTHELOT einen grossen Irrthum, wenn er für die Reaction (NO,O) nur 3000c annimmt, während des Vfs. Versuche 19568c geben, und doch sollte diese Zahl nach der Meinung BERTHELOT's nur einen Theil der Wärme ausdrücken, welche der genannten Reaction entspricht!

Es ist ferner ganz ohne Bedeutung, wenn BERTHELOT des Vf's. Bestimmung der Reaction $(N_2O_4Aq,O) = 18300^c$ oder was dasselbe wird $(N_2O_3Aq,O_2) = 36600^c$ in Zweifel zieht, in der Meinung, sie sei eine Wirkung der „formation bien connue de l'eau régale"; denn erstens hat TH. die Oxydation des N_2O_4Aq mittels Chlor in einer Lösung, die für jedes Molekül N_2O_4 einer Wassermenge von 733 Molekülen entspricht, vollzogen, und in einer solchen verdünnten Lösung wird wohl Niemand an eine Reaction zwischen den gebildeten Säuren, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, denken, zumal da directe Versuche gezeigt haben, dass zwischen so verdünnten Lösungen der Säuren kein anderes Wärmephänomen beobachtet wird, als das, was stets beim Mischen verschiedener Flüssigkeiten eintritt. — Zweitens hat TH. die Zahlen erst veröffentlicht, nachdem er sie, wie stets, wo es Fundamentalbestimmungen gilt, durch besondere Versuche controlirt hat, die nach ganz abweichender Art angestellt wurden. Er hat nämlich in einer anderen Versuchsreihe die Oxydation des N_2O_4Aq mittels übermangansauren Kalis, dessen calorische Constanten bekannt sind, vollzogen und dadurch eine völlige Bestätigung der durch die Oxydation mittels Chlor gewonnenen Zahlen erhalten, wie es aus der Zusammenstellung einer bald erscheinenden Abhandlung hervorgehen wird.

Ueber die Grösse der Reaction (N_2O_2,O_3,Aq) kann deshalb kein Zweifel existiren; es ist nämlich

$$(N_2O_2,O_3,Aq) = (N_2O_2,O_2,Aq) + (N_2O_4Aq,O);$$

da nun die Grössen der rechten Seite der Gleichung von keiner Hypothese influirt werden, muss auch TH.'s Bestimmung

$$(N_2O_2,O_3,Aq) = 72941^c$$

als sicher zu betrachten sein. Für diese Reaction rechnet BERTHELOT aber nur 41400c oder etwa 31000c zu wenig.

Dass man demnach die Mehrzahl der von BERTHELOT mitgetheilten Resultate thermochemischer Natur, welche auf die Bildung der Stickoxyde fussen, mit grossem Misstrauen betrachten muss, ist die nothwendige Folge der in seinen Fundamentalgrössen enthaltenen grossen Irrthümer. (Ber. Chem. Ges. 5. 508.)

M. Burstyn, *Wasserbad mit selbstthätigem Zuge.* Dasselbe gewährt den Vortheil, dass über der Oberfläche der zu verdampfenden Flüssigkeit ein continuirlicher Luftstrom erzeugt wird, wodurch natürlich die Verdampfung bedeutend beschleunigt wird. Der Luftzug wird dadurch bewirkt, dass man einen umgekehrten Trichter ziemlich nahe über der Oberfläche der Flüssigkeit anbringt und das Ende desselben in ein senkrecht gestelltes weites Glasrohr leitet, in welches letztere man die aus dem Wasserbade sich entwickelnden Dämpfe durch eine enge Röhre aufzusteigen zwingt, wodurch ein Luftzug bewirkt wird. (Ztschr. anal. Chem. 11. 175.)

Mohr, *Verbesserung am Gasometer.* Dieselbe besteht namentlich darin, dass dem Gasometer eine Wasserpumpe beigegeben wird, welche zum Hinaufpumpen des ausgelaufenen Wassers in das obere Becken des Gasometers dient. Daran schliessen sich einige Bemerkungen über die Benutzung des Gasometers als Aspirator. (Ztschr. anal. Chem. 11. 169.)

H. Dahlen, *Filtration mit Hebervorrichtung.* Man setzt auf einen mittels einer Bunsen'schen Pumpe oder auf irgend eine andere Art zu evacuirenden Kolben an Stelle des Trichters ein, ähnlich wie ein Chlorcalcium-Trockenrohr geformtes Rohr auf, dessen untere Verengung man mit etwas Asbest verstopft, füllt das Rohr mit Wasser und verschliesst es mit einem durchbohrten Korke, welcher eine aufsteigende, in einer gewissen Höhe zwei Mal rechtwinkelig gebogene Röhre trägt, deren anderer Schenkel senkrecht nach unten geht. Letzterer ist etwas kürzer als der in den Kork eingesetzte, so dass das Ganze eine heberartige Vorrichtung bildet. Der äussere offene Schenkel wird in die zu filtrirende Flüssigkeit gebracht und nun im Kolben ein Vacuum hergestellt. Es gelingt leicht, den Niederschlag auf diese Weise vollständig mit in das Filtrirrohr zu saugen und vollständig auszuwaschen. (Ztschr. anal. Chem. 11. 184.)

3. Anorganische Chemie.

A. Houzeau, Ueber das *Entfärbungsmittel des conc. Ozons.* Ozon, nach des Vf's. Methode dargestellt (C.-Bl. 1872. 242) besitzt in weit (40 Mal) höherem Grade die Eigenschaft, Pflanzenfarbstoffe zu zerstören, als Chlor und Brom. Indigolösung, mit Ozon in einem Ballon geschüttelt, wird momentan entfärbt. Hierbei bildet sich Wasserstoffsuperoxyd. In Bezug auf die Entstehung dieses letzteren ist Vf. geneigt, anzunehmen, dass es weniger in Folge einer oxydirenden Wirkung des Ozons auf das Wasser als vielmehr in Folge einer Dehydrogenation $(2HΘ—H=HΘ_2)$ entsteht. (C. r. 75. 349.)

L. Carius, Ueber *Absorption von Ozon in Wasser.* Den von dem Vf. bereits früher mitgetheilten Resultaten, welche bei Prüfung des Ozonwassers von KREBS, KROLL und Co. zu Berlin erhalten wurden (C.-Bl. 1872. 232), ist hinzuzufügen, dass 1000 C.-C. desselben

im Mittel 0,00913 Grm. gleich 4,25 C.-C. Ozon (ber. bei 0° u. 760 Mmtr. Druck) enthielten. — Drei Absorptionsversuche ergaben für 1000 C.-C. Wasser eine Absorption von 0,0109 Grm. (= 5,11 C.-C.). 0,0091 Grm. (= 4,24 C.-C.) und 0,0083 (= 3,86 C.-C.) Ozon. Hieraus geht hervor, dass die Absorptionsgrösse des Ozons eine recht erhebliche sein muss, da der partiäre Druck, unter dem es absorbirt wurde, ein sehr kleiner war. (Ber. Chem. Ges. **5.** 520.)

C. Rammelsberg, Ueber die *unterphosphorigen Salze;* Verhalten derselben in höherer Temperatur. Des Vf's. Untersuchungen berichtigen die älteren Angaben wesentlich, indem sie u. a. beweisen, dass bei der Zersetzung eines unterphosphorigs. Salzes niemals reines Pyrophosphat gebildet wird, sondern dass gleichzeitig, wenn man vom Nickel- und Kobaltsalze absieht, welche überhaupt gar kein Pyrophosphat geben, eine gewisse Menge Metaphosphat entsteht. Es ist dabei zu bemerken, dass Rose allerdings den Glührückstand des Cadmiumsalzes, in welchem er jedoch blos das Metall, nicht den Phosphor bestimmte, so zusammengesetzt glaubte, dass man ihn heute ein Gemenge von je 1 Mol. beider Phosphate nennen würde. Indessen hat Rose übersehen, dass eine solche Zusammensetzung gar nicht möglich ist, weil sie 3 Cd : 13 Θ voraussetzt, während in dem Salze doch nur Cd : 4 Θ enthalten sind.... Sehr eigenthümlich verhält sich der Wasserstoff der unterphosphorigs. Salze bei ihrer Zersetzung. Die von Na(K), Tl, Mg, Zn und Mn geben ebenso wenig wie die des Ni, Co u. U hierbei Wasser. Der Wasserstoff jener Salze entwickelt sich zu $^2/_5$ frei, zu $^3/_5$ an Phosphor gebunden. Alle übrigen Salze jedoch liefern neben Wasserstoff u. Phosphorwasserstoff kleine Mengen Wasser, dessen Wasserstoff $^1/_{14}$—$^1/_9$—$^2/_{13}$ des ganzen Gehaltes ausmacht. Ob das Gasgemenge selbstentzündlich ist oder nicht, scheint von geringfügigen Aenderungen der Umstände abhängig zu sein, und dasselbe Salz hat öfter bei wiederholten Versuchen in dieser Hinsicht ein entgegengesetztes Verhalten gezeigt. Es ist mithin kein Werth darauf zu legen. Die vielfachen Beziehungen zwischen der unterphosphorigen und der phosphorigen Säure fordern zu einem Vergleiche ihrer Salze bezüglich ihres Verhaltens in der Hitze auf. Nach dem, was Vf. früher über die phosphorigs. Salze bekannt gemacht hat, wissen wir, dass sie entweder reine Pyrophosphate hinterlassen (wenn R'' : H = 1 : 2) oder ein Gemenge derselben mit Phosphormetall (wenn R'' : H = 1 : 1, wie bei Pb, Co, Zn, Mn). Das Wesentliche ist, dass sie keinen Antheil von Phosphor verlieren, sondern nur Wasserstoffgas entwickeln. Ihre Zersetzungsproducte bewahren das ursprüngliche Atomverhältniss R'' : P = 1 : 1. Ihr Sauerstoff tritt bei der Umwandlung in das Phosphat vollständig ein, kein Theil Wasser wird frei; in dem Glühproducte stehen R'' : Θ in dem ursprünglichen Verhältnisse (1 : 3 oder 1 : 3,5). Somit stellt sich das unterphosphorigs. Uranoxyd, welches gleichfalls weder Phosphor abgiebt, noch Wasser liefert, gleichfalls den phosphorigsauren Salzen an die Seite. (Ber. Chem. Ges. **5.** 492.)

F. Stolba, Darstellung chemisch reinen *Kieselfluornatriums* (zur Maassanalyse s. u. S. 585). Eine gesättigte Lösung von Kochsalz oder Sal gemmae wird mit so viel Kieselflusssäure versetzt, dass ein starker Niederschlag entsteht. Derselbe besteht aus Kieselfluornatrium, enthält aber fast alles Kali, welches etwa im Kochsalze enthalten war, als Kieselfluorkalium. Man filtrirt von dem Niederschlage ab und setzt etwas von diesem Filtrate der zur Fällung zu verwendenden Kieselflusssäure zu. Es entsteht ein Niederschlag von Kieselfluornatrium, welcher die in der Kieselflusssäure gelöste Kieselsäure mit niederreisst. Man filtrirt und versetzt nun mit der so gereinigten Kieselflusssäure die vorbereitete Kochsalzlösung. Das ausgeschiedene Kieselfluornatrium wird mit etwa seinem 10fachen Vol. destillirten Wassers durch Decantation bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen und scharf getrocknet. (Ztschr. anal. Chem. **11.** 199.)

Aug. Souchay, Zur Kenntniss der *Löslichkeit der Kieselsäure in wässrigem Ammoniak.* Kieselgallerte löst sich in Ammoniakflüssigkeit und liefert schliesslich eine opalisirende Mischung, ein Mittelding zwischen Lösung und Suspension, von wechselndem Kieselsäuregehalte. Bei einem Versuche forderte 1 Grm. Kieselsäure 86,5, bei einem zweiten 156 Thle. wässriges Ammoniak (nach Pribram 140 Thle.); getrocknetes Kieselsäurehydrat erforderte bei dem ersten Versuche 271, beim zweiten 252 Thle. Ammoniak; geglühte Kieselsäure 291 und 269 Thle. (nach Pr. 265 Thle.); Bergkrystall, aufs feinste zerrieben 11339 u. 12855 Thle. wässriges Ammoniak (nach Pribram 5900 Thle.). (Ztschr. anal. Chem. **11.** 182.)

L. Troost und **P. Hautefeuille**, Ueber *Subchlorüre und Oxychlorüre des Siliciums.* (Ann. Chem. Pharm. **163.** 146; C.-Bl. 1871. 610; 1872. 70.)

E. Priwoznik, Ueber die *Veränderung einer Bronze* durch langes Liegen in der Erde. (Ann. Chem. Pharm. **163.** 371.)

H. Roscoe, Ueber einige *Wolframverbindungen.* (Ann. Chem. Pharm. **162.** 349; C.-Bl. 1872. 133. 314.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

J. Pierre und **E. Puchot**, Untersuchungen über die Producte der Destillation der *Gährungsalkohole.* Ausführliche Mittheilung. (Ann. Chem. Pharm. **163.** 253; C.-Bl. 1871. 611.)

A. Franchimont und **Th. Zincke**, Ueber *Hexylalkohol aus Heracleumöl* und die aus ihm dargestellte *Capronsäure.* (Ann. Chem. Pharm. **163**. 193; C.-Bl. 1871. 751.)

Aug. Kekulé, Ueber einige *Condensationsproducte des Aldehyds: Butylenalkohol.* (Ann. Chem. Pharm. **162**. 309; C.-Bl. 1872. 245.)

Fr. Geromont, *Isobuttersäure aus Citradibrombrenzweinsäure.* Kekulé fand bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über organische Säuren, dass die aus Citradibrombrenzweinsäure entstehende Monobromcrotonsäure bei der Behandlung mit Natriumamalgam u. Wasser eine Säure von der Zusammensetzung der Buttersäure liefert. Es war aus verschiedenen Gründen von grossem Interesse, die relative Constitution dieser Buttersäure aufzuklären. Nach Form, Zusammensetzung und Löslichkeit des Kalksalzes u. des Silbersalzes ist dieselbe nicht Normalbuttersäure, sondern Isobuttersäure. Es geht daraus hervor, dass die Monobromcrotonsäure aus Citradibrombrenzweinsäure nach einer der folgenden Formeln constituirt sein muss:

CH_3	CH_2Br
|	|
$C{=}CHBr$	$C{=}CH_2$
|	|
$COOH$	$COOH$

Diese Thatsache bietet vielleicht einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Constitution der Citronensäure selbst u. der aus ihr entstehenden Pyrosäuren. Vf. hofft sogar durch weitere Versuche näheren Aufschluss über die chemischen Vorgänge zu gewinnen, welche der Isomerisirung dieser Pyrosäuren zu Grunde liegen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 492.)

V. Meyer und **O. Stüber**, Ueber die *Nitroverbindungen der Fettreihe.* Zweite Mittheilung. (Vergl. C.-Bl. 1872. 420.) Da nach einer Mittheilung von Kolbe (C.-Bl. 1872. 483) dieser sich ebenfalls mit Untersuchung der genannten Körper beschäftigt und auch bereits in Gemeinschaft mit fünf Schülern zum Theil dieselben Verbindungen dargestellt hat wie die Vff., so geben letztere eine vorläufige Mittheilung ihrer bisher festgestellten Resultate. Die Nitroverbindungen der Fettreihe unterscheiden sich in Bezug auf ihre Constitution in einem Punkte wesentlich von denen der aromatischen Reihe: sie enthalten Wasserstoff und die Nitrogruppe an demselben Kohlenstoffatome, während eine derartige Nähe von H und NO_2 bei den aromatischen Verbindungen naturgemäss unmöglich ist; demgemäss ist selbst in den höchst nitrirten aromatischen Kohlenwasserstoffen kein Wasserstoffatom durch Metalle vertretbar, wie etwa im Nitroform oder der Knallsäure. In der Fettreihe genügt dagegen bereits der Eintritt einer Nitrogruppe, um einem Kohlenwasserstoffe das Verhalten einer schwachen einbasischen Säure beizulegen. Wie in Kali, so löst sich das Nitroäthan auch in Ammoniak, allein, wie es scheint, unter tiefer Zersetzung. *Natriumnitroäthan*, $C_2H_4NaNO_2$, lässt sich leicht auf zweierlei Art gewinnen: Entweder durch Behandlung des mit trocknem Benzol verdünnten Nitroäthans mit Natrium oder durch Versetzen desselben mit alkoholischer Natronlauge. Das Salz bildet ein weisses leichtes, anscheinend amorphes Pulver, welches beim Erhitzen wie Schiessbaumwolle verpufft. Es explodirt indessen erst in ziemlich hoher Temperatur (oberhalb 100° C.). In Wasser ist es ausserordentlich leicht löslich und an feuchter Luft zerfliesst es rasch. Säuren scheiden aus der Lösung Nitroäthan ab. In Alkohol ist das Salz sehr schwer löslich, in vielem Alkohol löst es sich auf u. scheidet sich beim Verdunsten über Schwefelsäure in Aggregaten von wenig charakteristischer Form ab, die an der Luft alsbald zerfliessen. Die wässrige Lösung des Natriumnitroäthans wird durch Chlorbarium und essigs. Blei nicht gefällt. Salpeters. Quecksilberoxydul erzeugt einen missfarbig grauen, salpeters. Silber einen weissen käsigen Niederschlag, der aber schon nach wenigen Momenten dunkelbraun und alsbald durch Silberabscheidung völlig schwarz wird, so dass die Vff. von der Analyse abstehen mussten. Kupfervitriol erzeugt eine tief grüne, Eisenchlorid eine blutrothe Lösung. Ein ausserordentlich schönes und beständiges *Doppelsalz* wird mit *Quecksilberchlorid* erhalten. Setzt man Sublimatlösung zu einer conc. wässrigen Lösung von Natriumnitroäthan, so trübt sich die Flüssigkeit und erstarrt nach einigen Augenblicken zu einem, aus weissen Nadeln bestehenden Krystallbreie, welcher mit kaltem Wasser, worin die Krystalle nur wenig löslich sind, ausgewaschen wird. Diese Substanz besitzt die Formel $HgClC_2H_4NO_2$, und ist daher entweder als $HgCl(C_2H_4NO_2)$ oder als $Hg(C_2H_4NO_2)_2 + HgCl_2$ aufzufassen. — Durch Behandlung des Natriumnitroäthans mit Jod erhielten die Vff. *Monojodnitroäthan*, $C_2H_4JNO_2$, welches sie in Nitro-Aethylalkohol überzuführen hoffen. Durch Chlorkohlensäureäther gedenken sie Nitropropionsäureäther zu erhalten und hoffen durch Behandlung mit Säurechloriden die Synthese nitrirter Ketone bewirken zu können, während die Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl zu den Nitroderivaten höherer Kohlenwasserstoffe zu führen verspricht. — Die Formel des Nitroäthans wird ohne Zweifel durch $CH_3{-}CH{=}Na(NO_2)$ ausgedrückt.

Nitromethan. Auch diese Verbindung, welche von Kolbe auf anderem Wege erhalten wurde (Nitrocarbol), hatten die Vff. bereits früher durch Einwirkung von salpetrigs. Silber auf Jodmethyl erhalten. Das Nitromethan ist ein in Wasser untersinkendes, eigenthümlich riechendes Oel, welches bei 99° siedet, ebenfalls das Verhalten einer schwachen Säure zeigt und mit alkoholischer Natronlauge *Natriumnitromethan*, CH_2NaNO_2, giebt. Letzteres zersetzt sich beim Erwärmen weit weniger heftig als die Aethanverbindung und ist an der Luft nicht zerfliesslich. In Wasser gelöst giebt es mit Metallsalzen sehr charakteristische

Fällungen. Bleiacetat giebt einen weissen, Quecksilberchlorid einen hellgelben, salpeters. Quecksilberoxydul einen schwarzflockigen Niederschlag; salpeters. Silber eine gelbe, fast momentan sich schwärzende Fällung, Eisenchlorid einen dunkelbraunrothen, Kupfervitriol einen schönen blattgrünen Niederschlag. — Durch Behandlung mit Chlorkohlensäureäther hoffen die Vff. aus Nitromethan Nitroessigsäureäther zu erhalten. Dabei bemerken sie bezüglich der von ihnen schon seit längerer Zeit gesuchten Nitroessigsäure, dass Chloressigäther auf salpetrigsaures Silber nicht einwirkt, dass indess bei Anwendung des von Perkin und Duppa entdeckten Jodessigäthers, welchen die Vff. aus Chloressigäther und Jodkalium bereitet haben, Einwirkung stattfindet.

Das von den Vff. früher dargestellte *Nitropentan*, $C_5H_{11}NO_2$ (C.-Bl. 1872. 258), besitzt keine sauren Eigenschaften und giebt möglicher Weise die Gruppe CNO_2 in Verbindung mit drei Kohlenstoffatomen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 514.)

Ed. Linnemann, Vorläufige Mittheilungen. Die *Akrylsäure*, welche im reinen Zustande nahezu den Siedepunkt der Propionsäure besitzt, sich von derselben aber durch die Fähigkeit, unterhalb + 7° C. in prachtvollen Krystallen zu erstarren, so wie durch die Neigung, oft ganz von selbst in eine amorphe weisse Masse von ähnlicher Beschaffenheit wie das Disakryl überzugehen unterscheidet, verbindet sich leicht mit Jodwasserstoff, Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff zu Säuren von der Zusammensetzung der Haloidpropionsäuren. Die mit Jodwasserstoff entstehende Verbindung ist identisch mit der *Glycerinjodpropionsäure*; die mit Bromwasserstoff entstehende Säure identisch mit der von Richter aus Jodpropions. und Brom dargestellten Isobrompropionsäure; die mit Salzs. entstehende Säure aber schmilzt um 20° C. niedriger als die β-Chlorpropionsäure. Wichelhaus giebt den Schmelzpunkt der Glycerinchlorpropionsäure zu 65° C., Richter den Schmelzpunkt der aus Jodpropionsäure und Chlor dargestellten Säure zu 58° C. an; des Vf's. Säure, auf verschiedene Weise dargestellt und gereinigt, obgleich von der Zusammensetzung der Monochlorpropionsäure, schmilzt constant bei 40,5° (corr.) Auch der Aethyläther dieser Säure, den man auch erhält, wenn man akryls. Aethyläther aus Akrylsäure und Aethylalkohol unter Mitwirkung von Salzsäuregas darzustellen versucht, siedet höher als der Chlorpropionsäureäther von Wichelhaus. In Folge dieser Verbindungsfähigkeit der Akrylsäure wird voraussichtlich eine Reihe von Derivaten der Akrylsäure nicht darstellbar sein, so z. B. das Akrylchlorür, an dessen Stelle ein Lactylchlorid zu erwarten ist. Ob Akryls. mit Wasser oder Ammoniak direct Lactylderivate zu liefern im Stande ist, hat Vf. trotz einiger vorläufiger Versuche mit Bestimmtheit noch nicht entscheiden können. (Ann. Chem. Pharm. **163**. 95.)

J. Habermann, Ueber die *Dextronsäure*. (Ann. Chem. Pharm. **162**. 297; C.-Bl. 1872. 244.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

C. Graebe, Ueber die *Dampfdichten einiger hochsiedender aromatischer Verbindungen*. (Ann. Chem. Pharm. **163**. 161.)

C. Graebe u. **C. Glaser**, Ueber *Carbazol*. Ausführliche Mittheilung. (Ann. Chem. Pharm. **162**. 343; C.-Bl. 1872. 150 u. 389.)

F. Beilstein u. **A. Kuhlberg**, Untersuchungen über *Isomerie in der Benzoëreihe*: Ueber *Zimmtsäure und Metanitrobenzoësäure*. (Ann. Chem. Pharm. **163**. 121; C.-Bl. 1872. 114. 354.)

J. Stenhouse, Beiträge zur Geschichte des *Orcins*: Ueber *Chlor-* u. *Bromsubstitutionsproducte des Orcins*. (Ann. Chem. Pharm. **163**. 174; C.-Bl. 1872. 85.)

P. Weselsky, Ueber die *Azoverbindungen des Resorcins*. (Ann. Chem. Pharm. **162**. 273; C.-Bl. 1872. 614.)

H. Schiff, Ueber *Anhydride der Salicylsäure*. (Ann. Chem. Pharm. **163**. 218; C.-Bl. 1872. 103.)

H. Salkowski, Ueber die *Chrysanissäure*. Ausführlicher Bericht. (Ann. Chem. Pharm. **163**. 1; C.-Bl. 1871. 264. 629. 786.)

A. Popoff, *Oxydationsproducte der Benzylketone*. (Ber. Chem. Ges. **5**. 500; C.-Bl. 1872. 453.)

Hugo Schiff, Ueber *Gallussäure und Gallussäureäther*. (Ann. Chem. Pharm. **163**. 209; C.-Bl. 1872. 102 u. 103.)

J. Kachler, Studium über die *Verbindungen aus der Camphergruppe: Campholsäure und Camphinsäure* (Ann. Chem. Pharm. **162**. 259; C.-Bl. 1872. 265.)

F. Wreden, Zur Kenntniss der *Camphersäure*. (Ann. Chem. Pharm. **162**. 323; C.-Bl. 1872. 34 u. 35.)

W. Loebisch, Zur Kenntniss des *Cholesterins*. Wenn man das Cholesterin (am besten in Partieen von etwa 30 Grm.) mit einem Gemische von chroms. Kali und verd. Schwefels. (1 Cholesterin. 5 Kaliumdichromat: 20 Wasser) in einem geräumigen Kolben mit Rückflusskühler etwa 12 Stunden lang im Sieden erhält, so entsteht ein Product, aus dem sich eine Substanz abscheiden lässt, die die Eigenschaften einer schwachen Säure besitzt. Dieselbe ist nicht identisch mit einem der schon bekannten Oxydationsproducte des Cholesterins und konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Sie giebt beim Erwärmen mit grösseren Wasser-

mengen eine etwas trübe Lösung, die bei einiger Concentration schleimig wird und allmälig wieder gummiartig eintrocknet. Sie ist äusserst löslich in Alkohol, Aether und in warmer Essigsäure. Die wässrige Lösung schäumt wie eine Saponinlösung. Von einer Spur einer Mineralsäure wird sie sofort wieder weissflockig gefällt. Aether entzieht dieser wässrigen Lösung die Säure erst dann, wenn sie angesäuert wurde. Beim Erhitzen mit einer Lösung von übermangans. Kali ändert sich die Farbe nicht. Mit Trommer'scher Kupferlösung erhitzt, erfolgt keine Reduction. Sie giebt eine der Pettenkoffer'schen Gallensäure-Reaction ähnliche, indess nicht rein rothe, sondern rothbraune Färbung. Ihr Geschmack ist Anfangs unbedeutend, hinterher bitterlich süss. Die Formel ist, $C_{24}H_{40}O_6$, festgestellt durch Analyse der freien Säure sowie des Bariumsalzes $C_{24}H_{38}BaO_6$, des Calciumsalzes $C_{24}H_{38}CaO_6$ und des Silbersalzes $C_{24}H_{38}Ag_2O_6$. Die Säure steht demnach der Cholalsäure $C_{24}H_{40}O_5$ nahe und kann deshalb als *Oxycholalsäure* bezeichnet werden. Durch Behandlung mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung bleibt ihre Zusammensetzung unverändert; dampft man sie mit überschüssiger Kalilauge in einer Silberschale ein, so trennt sich bei einer gewissen Concentration das Kalisalz krümlich seifenartig von der Flüssigkeit; mit einem Ueberschusse von Kali weiter erhitzt, tritt nur ausserordentlich träge eine Oxydation ein, die mit einem Zerfall in secundäre Zersetzungsproducte endigt. Es entweichen brennbare Gase, ein Theil der Substanz wird braunflockig und unlöslich, und die Schmelze enthält nur niedere Fettsäuren. (Nach einer Mittheilung von Hlasiwetz verhält sich die Cholalsäure gegen nascirenden Wasserstoff und schmelzendes Aetzkali ebenso.) — Ausser der Oxycholals. finden sich in dem Oxydationsproducte des Cholesterins noch andere Fettsäuren (Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure), welche man übrigens durch Oxydation der Oxycholalsäure ebenfalls erhält. Durch Behandlung des Cholesterins $C_{26}H_{44}O$ mit Acetylchlorid gelang es, in die HO-Gruppe ersteren (welches sich wie ein Alkohol verhält) Acetyl einzuführen. Man erhielt eine Verbindung von der Formel $C_{26}\left(\begin{matrix}C_2H_3O\\H_{43}\end{matrix}\right)O$, *Acetylcholesteryl*, in Form sehr hübscher, kleiner, farbloser, oft zu Gruppen verwachsener Nädelchen, die nach einmaligem Umkrystallisiren schon völlig rein waren. Sie schmolzen bei 92° C. und zeigten im Vacuum, über Schwefels. getrocknet, genau die der obigen Formel entsprechende Zusammensetzung. — Nach Planer lässt sich das Cholesterin durch Behandlung mit PCl_5 leicht in Chlorcholesteryl $C_{26}H_{43}Cl$ verwandeln (C.-Bl. 1861. 447) Dies hat Vf. nicht nur vollkommen bestätigt gefunden, sondern es ist ihm auch gelungen, diese Verbindung durch 24-stündiges Erhitzen mit einer gesättigten weingeistigen Ammoniaklösung in das correspondirende Amid, *Choresterylamin*, $C_{26}H_{43}NH_2$ zu verwandeln. Dasselbe erscheint in Form irisirender kleiner Blättchen, die bei 104° C. schmelzen und hierbei eine sehr auffällige, bläulich violette, dem Edelopal ähnliche Fluorescenz zeigen. Hiernach sind bis jetzt folgende Cholesterin-Abkömmlinge bekannt: $C_{26}H_{43}.OH$ Cholesterin, $C_{26}H_{43}.ONa$ Natriumcholesterylat, $C_{26}H_{43}\ OC_2H_3O$ Acetylcholesteryl, $C_{26}H_{43}.Cl$ Chlorcholesteryl, $C_{26}H_{43}.NH_2$ Cholesterylamin. (Ber. Chem. Ges. 5. 510.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

W. v. Schneider, Ueber *Pollen und Wachsbildung.* (Ann. Chem. Pharm. 162. 235.)

Heinrich Struve, Ueber *Blutfarbstoffe.* Vf. hat aus dem Blute zwei Farbstoffe abgeschieden, die sich durch charakteristische Eigenschaften von einander scharf unterscheiden. Der eine Farbstoff, überaus leicht löslich in Wasser wie in Alkohol, schwer löslich in Aether, bildet im trocknen Zustande eine dunkel-grünbraune Masse, die ohne Aufblähen verkohlt unter Hinterlassung einer Asche, die durch Eisenoxyd stark gefärbt ist. Diese Asche, die Spuren von Alkalien enthält und deswegen schwach alkalisch reagirt, besteht im Uebrigen aus Eisenoxyd, Phosphorsäure und Kieselsäure. Dieser Farbstoff wird aus seiner Lösung in Wasser durch Zusatz von Säuren gefällt, ohne im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich zu sein. Weder der Farbstoff, noch die durch Säuren erhaltenen Niederschläge geben bei geeigneter Behandlung mit Salmiak und Eisessigs. die für Blut so charakteristischen Häminkrystalle. Die Lösungen des Farbstoffes, selbst sehr verdünnte, geben mit Guajaktinctur und Terpentinöl die bekannte blaue Färbung, ebenso begünstigen sie die Ueberführung der Pyrogallussäure in Purpurgallin; worüber sich Vf. an einer anderen Stelle ausgesprochen hat. Bei der Prüfung mit dem Spektroskop zeigt dieser Farbstoff die Erscheinungen, die nach W. Preyer (die Blutkrystalle. Jena 1871. Seite 200 und Taf. II. Spect. 9, 10 und 11) dem Sauerstoff-Hämatinalkali zukommen. Allen angeführten Eigenschaften nach nähert sich dieser Farbstoff dem von Wittich (C.-Bl. 1854. 345) zuerst unter dem Namen *Hämatin* bezeichneten, von dem auch besonders hervorgehoben ist, dass er keine Hämatinkrystalle giebt. Der andere Farbstoff scheidet sich in Form kleiner dunkelblauschwarzer mikroskopischer Krystalle aus, die in grösseren Quantitäten und nach dem Trocknen an Indigo erinnern, zumal bei Betrachtung im reflectirten Lichte. Diese Krystalle sind in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Säuren unlöslich, in Alkalien dagegen, selbst in verdünnten, nach und nach vollkommen löslich und zwar mit braunrother, stark tingirender Farbe. Die Auflösung in Kali verändert sich beim Kochen nicht, es entweicht kein Ammoniak; ebenso giebt diese Lösung mit dem Nessler'schen Reagens keine Reaction

Aus solchen alkalischen Lösungen, die bei gehöriger Concentration dasselbe Absorptionsspectrum wie die Lösungen des amorphen Farbstoffes zeigen, wird der Farbstoff durch Zusatz von Säuren in amorphem Zustande niedergeschlagen, ohne im Ueberschusse der Fällungsmittel löslich zu sein. Der durch Essigsäure erhaltene dunkelbraune Niederschlag giebt nach dem Trocknen und nach Zusatz von Salmiak und Eisessigsäure die schönsten Häminkrystalle. Ebenso erhält man Häminkrystalle, wenn man die alkalischen Lösungen eindampft und den Rückstand unmittelbar mit Essigsäure behandelt. Die Krystalle sind in conc. Säuren wenig löslich, so färbt sich conc. Schwefelsäure nur nach und nach grünlichgelb, ohne dass man eine Gasentwickelung oder Verkohlung der Krystalle beobachten kann. Ebenso wirkt conc. Salpeters., mit der man die Krystalle kochen kann, ohne eine andere Einwirkung beobachten zu können, als dass sich die Säure schwach grünlich-gelb färbt. Ebenso wenig wirkt conc. Salzs., ja selbst Königswasser zerstört erst nach längerem Kochen die Krystalle. Eisessigs. ist durchaus ohne Einwirkung, man kann die Säure über den Krystallen abdampfen, ohne irgend welche Veränderung derselben beobachten zu können. Setzt man zu den Krystallen auf dem Objectglase Spuren von Salmiak und dann Eisessigs. in bekannter Weise, so nimmt die Säure dort, wo Spuren von Salmiak sind, eine dunkelbraune Farbe an und beim Erkalten scheiden sich auf diesen Stellen die schönsten Häminkrystalle aus. Kocht man in einem Probircylinder diesen Farbstoff mit Eisessigs. nach Zusatz von Chlornatrium oder Salmiak, so erhält man bald eine braunrothe klare Lösung. Alle Krystalle sind verschwunden. Giesst man jetzt die Säure auf ein Uhrglas, so scheiden sich beim Erkalten und Verdunsten der Säure grössere dunkle Krystalle aus, so dass schliesslich die überstehende Säure wasserhell zurückbleibt. Diese neuen Krystalle sind die ausgezeichnetsten und reinsten Häminkrystalle. Hierin besitzt man somit ein Verfahren, um reine Häminkrystalle darzustellen, was bisher noch eine ungelöste Aufgabe war. Bei höherer Temperatur verkohlt dieser Farbstoff, ohne sich aufzublähen, dabei den Geruch nach verbrennenden stickstoffhaltigen Substanzen verbreitend. Die Destillationsproducte reagiren stark alkalisch. Die rückständige Asche besteht aus reinem Eisenoxyd, das sich in Salzs. vollständig auflöst und in dieser Lösung kann man selbst mit Hülfe der Molybdäns. die Gegenwart der Phosphorsäure nicht nachweisen. Diesen krystallinischen Farbstoff kann Vf. nach den ihm vorliegenden literarischen Angaben nur mit dem von R. Virchow bezeichneten mikroskopisch-krystallinischen Pigmente *Hämatoidin* identificiren, das nach den Angaben von W. Preyer (a. a. O. S. 186) bisher weder aus dem Hämoglobin noch aus Blut dargestellt worden ist. Auch die von W. Preyer mitgetheilte Abbildung der Hämatoidinkrystalle spricht dafür, man muss nur die ganz kleinen schwarzen Krystalle für Hämatoidin nehmen, während die grösseren hellen und dunkeln anderen krystallinischen Gebilden zukommen. In wie weit diese Gleichstellung richtig ist, kann erst durch fortgesetzte Beobachtungen zur Entscheidung gebracht werden. Zu seinen bisherigen Blutstudien verwendete Vf. Ochsen- und Truthahnblut. Aus beiden Blutarten sind die genannten Farbstoffe dargestellt worden und zwar nicht nur zu mikroskopischen Reactionen, sondern in grösseren Quantitäten, so dass er bald zur Elementaranalyse des krystallinischen Farbstoffes schreiten kann. Ueber die Darstellung dieser Farbstoffe aus dem Blute erwähnt Vf. nur, dass dazu Wasser, Alkohol, Aether und Ammoniak unter bestimmten Temperatur-Verhältnissen in Anwendung kommen. Man entzieht erst dem Blute den amorphen Farbstoff, erhält dabei einen Blutrückstand, der die schönsten Häminkrystalle giebt, und aus diesem zieht man dann den krystallinischen Farbstoff aus. (Zeitschr. anal. Chem. 11. 150.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

F. Wöhler, Analyse des *Meteoreisens von Ovifak in Grönland.* Gleich wie man in anderen wenig besuchten Gegenden der Erde Massen von gediegenem Eisen findet, deren kosmischer Ursprung ganz unzweifelhaft ist durch die Art ihres Vorkommens und durch die gleiche mineralogische und chemische Beschaffenheit, die sie mit Eisenmassen, deren Herabfallen man beobachtet hat, und mit dem metallischen Eisen in den Stein - Meteoriten gemein haben, so hat man schon früher auch in Grönland solche Eisenmassen gefunden, und unter Anderen berichten schon Ross und Sabine, dass sie bei den Eskimos an der Baffinsbay verschiedene eiserne Geräthschaften gefunden haben, welche jene nach ihrer Beschreibung von zwei grossen, 100 Meilen weit nördlich von der Insel Disko am Strande des Cap York liegenden, bis jetzt noch nicht aufgesuchten Blöcken genommen und die sich durch ihren Nickelgehalt als Meteoreisen erwiesen. Aber der merkwürdigste und grösste Fund ist im Jahre 1870 von Professor A. E. Nordenskjöld in Grönland, auf der Insel Disko in der Baffinsbay zwischen dem 69. und 70. Breitegrad gemacht worden. (C.-Bl. 1872. 118.) Nachdem er Grönländer mit der Aufsuchung solcher Massen beauftragt und auf deren Auffindung eine Belohnung gesetzt hatte, bekam er endlich in Goldhavn die Nachricht, dass sich solche bei Ovifak auf der südlichen Seite der Insel Disko fänden. Er war so glücklich, unmittelbar an dem Fundorte zu landen und hier den grössten Meteoriten, der je gefunden worden ist, zu entdecken. Ausser diesem fanden sich ganz nahe dabei noch zwei andere grosse und eine Menge kleinerer Eisenmassen. Die grossen lagen dicht am Strande zwischen Ebbe und Fluth unter abgerundeten Granit- und Gneisblöcken am Fusse eines hohen Basalt-

rückens*. Sie wurden später durch ein von der schwedischen Regierung abgesandtes Schiff nach Europa gebracht. Der grösste Block, der nach Nordenskjöld's Beschreibung auch im Aeusseren ganz den Habitus eines Meteoriten hat und selbst die eigenthümlichen, Eindrücken ähnlichen Vertiefungen zeigt, befindet sich jetzt im Reichsmuseum zu Stockholm. Sein Gewicht wird auf 50,000 Pfd. geschätzt; das der beiden anderen grossen auf 20,000 und 9000 Pfd. Das Gesammtgewicht der übrigen kleineren beträgt 1844 Pfd. Zum Theil sind sie mit einem dunkeln trappähnlichen Gestein verwachsen, und die meisten kleineren haben die für Sammlungen leidige Eigenschaft, unter Sauerstoff-Absorption an der Luft zu einer aus rostigen Eisenkörnern bestehenden Masse zu zerfallen. Theils von Nordenskjöld selbst, theils von anderen schwedischen Chemikern sind bereits zahlreiche Analysen davon gemacht worden, die alle die dem Meteoreisen charakteristischen Bestandtheile: Nickel, Kobalt, Phosphor, Einfach-Schwefeleisen, eine ungewöhnlich grosse Menge von Kohlenstoff und ausserdem in einigen eine organische Materie nachgewiesen haben. Einige dieser Analysen sind bereits in der oben genannten Schrift enthalten, andere werden in einer demnächst erscheinenden ausführlichen Abhandlung publicirt werden, die auch Nordenskjöld's Beweise für den von mancher Seite bezweifelten kosmischen Ursprung dieser Massen und die Gründe gegen den terrestrischen enthalten wird. Ausser diesem an sich schon so merkwürdigen Funde, machte er die Entdeckung, dass, nur wenige Meter von jener Fundstelle entfernt, aus der Basaltbreccie ein trappähnliches, vom Basalt auch in der Zusammensetzung wesentlich verschiedenes Gestein hervorragt, welches, ausser einzelnen Eisenkörnern und Kugeln, eine mehrere Zoll breite und einige Fuss lange Ader von metallischem Eisen enthält. Diese Masse betrachtet er mit grösster Wahrscheinlichkeit ebenfalls als einen Eisen-Meteoriten, der von einer aus einem Silicat-Gestein bestehenden Schale umgeben ist.

Unter den verschiedenen Proben von Ovifak-Eisen, welche der Vf. der Liberalität des Prof. Nordenskjöld verdankte, befindet sich auch ein über 900 Grm. schweres Stück von dem letztgenannten Eisen aus dem schwarzen Silicatgestein. Gern entsprechend dem Wunsche seines Entdeckers, dessen ganze Zeit gegenwärtig durch die grossen Vorbereitungen zu der neuen Polar-Expedition in Anspruch genommen ist, hat Vf. die Analyse dieses letzteren Eisens vorgenommen und theilt im Folgenden die erhaltenen Resultate mit.

Diese Masse hat das Ansehen von grauem Roheisen. Sie ist vollkommen metallglänzend, von grauer Eisenfarbe und krystallinischem, halb blättrigem, halb kleinkörnigem Bruch. Sie ist sehr hart, durchaus nicht geschmeidig, ziemlich leicht pulverisirbar und polarmagnetisch. Sie ist passiv, d. h. sie reducirt kein Kupfer aus Vitriollösung; wird sie aber unter der Lösung mit gewöhnlichem Eisen berührt, so wird sie sogleich verkupfert. Ihr sp. Gew. ist 5,82 bei + 20° C. Eine angeschliffene Fläche zeigt, dass sie aus einer dunkleren Grundmasse besteht, in der ein Netzwerk von einem weissen, stark glänzenden Metall eingesprengt ist. An der Luft ist sie ganz unveränderlich. Auf der einen Seite des Exemplars sitzt noch ein Stück Silicatgestein. Nordenskjöld hatte bereits gefunden, dass Fragmente von der grössten Masse beim Glühen ein sehr grosses Volumen eines Gases entwickelten, dessen Natur aber nicht näher untersucht wurde. Demselben Versuche unterwarf Vf. das in Rede stehende Eisen. In einem luftleer gemachten eisernen Rohre bis zum Glühen erhitzt, entwickelte es mehr als das 100 fache seines Volums eines undeutlich riechenden, mit blauer Flamme brennbaren Gases. Dieses Gas war Kohlenoxydgas gemengt mit wenig Kohlensäuregas. Hieraus ging hervor, dass dieses Eisen eine beträchtliche Menge Kohle und zugleich eine Sauerstoff-Verbindung enthält, auch dass es ursprünglich keiner hohen Temperatur ausgesetzt gewesen sein kann. Nach dem Glühen waren die Eisenstückchen viel heller geworden, ohne aber ihre Festigkeit verloren zu haben, und wurden von Salzs. viel leichter aufgelöst, als zuvor, hinterliessen aber dabei noch Kohle. Zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes wurde es in einem Glasrohre in getrocknetem Wasserstoffgase erhitzt. Es bildete sich eine Menge Wasser und es verlor 11.09 p. c. an Gewicht, d. h. es enthält 11,09 p. c. Sauerstoff. Von Salzs. wird es nur langsam und nur theilweise aufgelöst unter Entwickelung eines Anfangs nach Schwefelwasserstoff, später nach Kohlenwasserstoff riechenden Wasserstoffgases, unter Zurücklassung einer ansehnlichen Menge eines schwarzen, körnigen, magnetischen Pulvers, auf welches kalte Salzsäure nicht wirkt, welches aber in der Wärme aufgelöst wird unter Entwickelung eines übel riechenden kohlehaltigen Wasserstoffgases und unter Zurücklassung von theils amorpher russartiger Kohle, theils von schwach glänzenden Kohlenstückchen, die ungefähr das Ansehen von Coaksstückchen haben und fast ohne Rückstand verbrennbar sind. Diese Lösung enthält, wie die kalt entstandene, ausser Eisen, Nickel und Kobalt. Wird das gepulverte Eisen mit concentrirtem Eisenchlorid digerirt, so löst sich ohne alle Gasentwickelung ein Theil auf und es bleiben gegen 30 p. c. ungelöst. Dieser schwarze Rückstand ist in Salzs. unlöslich. Nach dem Trocknen bei 200° in trocknem Wasserstoffgase geglüht, bildete er Wasser und verlor 19 p. c. an Gewicht. Nun wurde er von Salzs. mit grosser Heftigkeit unter Entwickelung von Schwefel-

* Das Nähere siehe in Nordenskjöld's Redogörelse för en Expedition till Grönland. Stockholm 1871.

wasserstoff und Zurücklassung von fast reiner Kohle aufgelöst. Diese war theils pulverig, theils erschien sie unter dem Mikroskope in Form von graphitähnlichen Stückchen. Von Salzs. und von Eisenchlorid scheint also aus diesem Eisen nur das freie Metall, und nicht das mit Sauerstoff und mit Schwefel verbundene aufgelöst zu werden. Der gesammte Kohlenstoffgehalt in diesem Eisen wurde auf diese Weise, durch Behandlung mit Eisenchlorid, zu 3,73 p.c. gefunden. Zur Controle wurde das fein geriebene Eisen nach Art einer organischen Analyse mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt. Hierdurch wurden 3,69 p. c. Kohlenstoff gefunden.* Der an verschiedenen Stellen ohne Zweifel variirende Schwefelgehalt wurde durch Schmelzen des fein geriebenen Eisens mit einem Gemenge von kohlens. Natron und Salpeter als schwefelsaurer Baryt bestimmt. Es wurden 2,82 p. c. Schwefel gefunden. — Auf ähnliche Weise wurde der Phosphorgehalt bestimmt.

Nach dem Mittel aus mehreren Analysen enthält dieses Eisen:

Eisen	80,64
Nickel	1,19
Kobalt	0,47
Phosphor	0,15
Schwefel	2,82
Kohle	3,69
Sauerstoff	11,09
	100,05

Ausserdem enthält es Spuren von Kupfer und Chrom und an ungleichen Stellen variirende kleine Mengen eines weissen, Thonerde, Kalk und Magnesia enthaltenden Silicats. Es ist schwer zu sagen und muss vorläufig unentschieden bleiben, in welchem Verhältnisse der unerwartete Sauerstoffgehalt in dieser Masse mit Eisen verbunden ist. In Betracht ihrer homogenen Beschaffenheit und ihres krystallinischen Gefüges könnte man vermuthen, dass sie aus einer bis jetzt unbekannten Oxydationsstufe des Eisens, aus einem Suboxydul, Fe_2O, bestehe; aber dies ist nicht mit dem analytischen Resultat in Einklang zu bringen, es würde dann kein Eisen für den Schwefel und den Kohlenstoff übrig sein. Es bleibt also nur übrig anzunehmen, dass sie entweder Eisenoxydul oder Eisenoxyd oder Oxyd-Oxydul enthalte. An Eisenoxydul würde sie 49,9 p. c., an Eisenoxyd 36,9, an Oxyd-Oxydul 41,2 p.c. enthalten.

Da das Oxyd-Oxydul, das Magneteisenerz, zu den verbreitetsten Eisenerzen gehört und da Nordenskjöld in einem anderen Ovifak-Eisen wirkliche Oktaëder von Magnetit gefunden hat, Eisenoxyd neben metallischem Eisen auch weniger annehmbar ist, so könnte man vorläufig als am wahrscheinlichsten annehmen, dass dieser Meteorit ein inniges Gemenge von Magneteisenerz und metallischem Eisen sei, enthaltend ausserdem Phosphor-, Nickel- und Kobalteisen, Schwefeleisen, Kohlenstoffeisen und freie Kohle. Hiernach würde er enthalten:

Eisen	46,60
Eisenoxyd-Oxydul	40,20
Nickel	1,19
Kobalt	0,47
Phosphor	0,15
Kohle	3,69
Einfach-Schwefeleisen	7,75
	100,05

Dass diese Masse beim Glühen nicht allen Sauerstoff und allen Kohlenstoff als Kohlenoxyd verliert, dürfte daraus zu erklären sein, dass letzterer zum Theil frei und in festen Stückchen darin enthalten ist, und dass vielleicht nur der chemisch gebundene, als Kohlenstoffeisen dem Magnetit innig beigemengte und damit in Berührung befindliche als Kohlenoxydgas weggeht. (Poggend. Ann. **146.** 297.)

7. Analytische Chemie.

F. Stolba, Ueber das Verhalten des *Kieselfluorkaliums vor dem Löthrohre.* Setzt man ein befeuchtetes Stückchen Kieselfluorkalium am Platindrahte der Löthrohrflamme aus, so schmilzt es zu einer klaren Perle, die in der Kälte emailartig wird. Bei längerer Einwirkung der Flamme entwickelt die Perle Nebel von Fluorkieselgas, nimmt an Volum ab und bildet nunmehr eine Masse, die sowohl in der Hitze als auch nach dem Erkalten eine vollkommen farblose Perle giebt. Diese Substanz besteht, qualitativen Versuchen zufolge, aus Fluorkalium und kieselsaurem Kali und ist zerfliesslich. Interessant ist die Eigenschaft der Perle, durch die meisten färbenden Metalloxyde, ähnlich wie die Borax- oder Phosphorsalzperle, gefärbt zu werden, so von Kobalt schön blau u. s. w. Diese Färbungen stimmen bei manchen Metalloxyden mit jenen beim Borax- oder Phosphorsalz überein, sind auch ebenso häufig bei den Metallen, die verschiedene Oxydationsstufen bilden können, in der Oxydations- und Reductionsflamme verschieden. Bei gewissen Metalloxyden jedoch, z. B. bei der Titansäure und Wolframsäure, erhält man keine Färbung. Der Vf. glaubt, dass die genannten Eigenschaften eine Verwendung des Kieselfluorkaliums als Löthrohrreagens für manche Fälle zweckmässig erscheinen lassen. Kieselfluornatrium liefert abweichend von dem Kaliumsalz unter keinen Umständen eine farblose und durchsichtige Perle, sondern stets eine nach dem Erkalten emailartige Masse. (Zeitschr. anal. Chem. **11.** 198.)

F. Stolba empfiehlt das *Kieselfluornatrium zur Anwendung in der Maassanalyse,* welches verschiedene vom Vf. namhaft gemachte Vorzüge besitzt und sich mit den Alkalien nach $NaFl,SiFl_2 + 2 NaO = 3 NaFl + SiO_2$ zersetzt; es werden also 47 Grm. Kieselfluornatrium von 1000 C.-C. Normalalkalilauge gerade zersetzt; wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes bereitet man sich jedoch am besten eine Zehntelnormallösung (4,7 Grm. im Liter enthaltend).

---

* Analyse von Dr. Jannasch.

Ueber die Darstellung des chemisch reinen Salzes s. o. Seite 579. (Zeitschr. anal. Chem. **11**. 199.)

M. Websky, Ueber die Anwendung des *sauren schwefelsauren Kalis als Reagens und Aufschlussmittel* bei der Untersuchung geschwefelter Erze und analoger Verbindungen. (Zeitschr. anal. Chem. **11**. 121.)

Edm. van Melckebeke, *Nachweis der Verunreinigung von Jodkalium mit Bromkalium.* Vf. giebt hierzu ein Verfahren an, das sich auf die Eigenschaft conc. Salzlösungen, noch andere Salze in Auflösung bringen zu können, gründet. Wird zu einer gesättigten Lösung von Bromkalium eine kleine Menge von reinem Jodkalium gebracht, so löst sich letzteres, dagegen bleibt, wenn das betreffende Jodkalium Bromkalium enthielt, die Verunreinigung ungelöst. Die Menge des sich lösenden Jodkaliums ist viel geringer als die sich in Wasser bei gleicher Temperatur lösende, und die Löslichkeit hat eine Grenze, welche nicht überschritten werden darf, ohne dass sich Bromkalium niederschlägt, was mit dem Isomorphismus der beiden Salze und der grossen Differenz ihrer Löslichkeit zusammenhängt. Bekanntlich löst sich unter gleichen Umständen von einer Mischung n i c h t isomorpher Salze ein grösserer Betrag in Wasser auf als von jedem Salze für sich, während nach v. Hauer's Untersuchungen bei isomorphen Salzen sich von einem Gemenge genau so viel auflöst, wie von demjenigen Salze, welches das beträchtlichste Lösungsvermögen besitzt. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 140,10 Thle. Jodkalium, aber nur 63,39 Thle. Bromkalium. Wird eine Mischung von Brom- und Jodkalium mit einer nicht zur Lösung genügenden Menge Wasser behandelt, so löst sich nur das Jodkalium, wenn die Menge desselben ausreicht, um das Wasser zu sättigen. Werden 100 Thle. Wasser mit Bromkalium gesättigt, so lösen sie nicht, wie zu erwarten stand, 140,10 minus 63,39=76,71 Jodkalium auf, sondern nur 13,15 p. c., und wenn mehr zugesetzt wird, fällt Bromkalium aus. Werden reines Jod- u. Bromkalium für sich in Wasser gelöst, so fällt die Temperatur um 21, resp. 15°. Dies muss bei der Bereitung der conc. Bromkaliumlösung in Betracht gezogen werden, da es, besonders wenn man mit grösseren Mengen arbeitet, Berücksichtigung verdient, und muss daher zur Herstellung der Bromkaliumlösung warmes Wasser benutzt, die Lösung abkühlen gelassen, decantirt oder filtrirt werden. Zu 10 C.-C. der Lösung setzt man 10 Thle. destillirtes Wasser und danach in kleinen Mengen unter wiederholtem Umschütteln 1 Grm. des verdächtigen Jodkaliums, halbfein gepulvert, das sich, wenn rein, fast augenblicklich auflöst. Wird das Jodkalium sorgfältig und allmälig in kleinen Portionen zugefügt, so ist der Zusatz von destillirtem Wasser unnöthig. Letzteres ist kaum im Stande, etwas Bromkalium zu lösen, das sich, in kleinen Stücken hinzugesetzt, wenigstens 20 Min. unverändert hält. Die Methode lässt sich rasch in Anwendung bringen und empfiehlt sich durch ihre Einfachheit. (Journ. de Pharm. d'Anvers. 1872; N. Jahrb. Pharm. **38**. 25.)

J. V. Janovsky, Ueber die verschiedenen Methoden der *Phosphorsäure-Bestimmung neben Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia:* Indirecte Methode nach Sonnenschein; indirecte Bestimmung der Phosphorsäure nach Girard mit metallischem Zinn; Trennungsmethode nach F. J. Otto; Methode von Fresenius; Trennungsmethode von H. Rose (auch anwendbar bei Gegenwart von Thonerde); Trennung der Phosphorsäure von Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia nach F. Schulze; Methode von Fuchs. (Ztschr. anal. Chem. **11**. 153.)

J. M. von Bemmelen, *Bestimmung der im Brunnenwasser vorhandenen Salpetersäure durch Indigo.* (Ztschr. anal. Chem. **11**. 136.)

M. Burstyn, Zur *Bestimmung des Zinks in Legirungen* durch Verflüchtigung desselben im Wasserstoffstrome. Wo diese von Bobierre vorgeschlagene Bestimmungsmethode angegeben ist, da ist auch die Bemerkung beigefügt, dass Blei nicht mit entweiche. Vf. hatte oft Gelegenheit, Legirungen, und namentlich sogen. Münzmetall (eine aus England kommende Legirung, welche fast ausschliesslich zur Verhäutung der Unterwassertheile an Schiffen benutzt wird), dessen durchschnittliche Zusammensetzung: 38,30 p. c. Zink, 60,75 Kupfer, 0,85 Blei und 0,1 p. c. Eisen, neben geringen Spuren von Zinn ist, zu analysiren u. bediente sich zumeist der eben genannten Methode. Dabei hat er jedoch gefunden, dass Blei immer mit verflüchtigt wird und sich im Porcellanrohre nahe vor dem Schiffchen anlegt. Und zwar verflüchtigt sich das Blei vollständig, wenn dessen Menge 2—3 p. c. nicht übersteigt. Ist mehr Blei vorhanden, so bleibt ein Theil desselben zurück. Diese Methode wird daher unzuverlässig, wenn mehr Blei in der Legirung vorhanden ist. (Ztschr. anal. Chem. **11**. 175.)

P. C. Plugge, Eine *neue Reaction auf Carbolsäure.* Bei Vermischung einer Carbolsäure-Lösung mit einer solchen von salpeters. Quecksilberoxydul beobachtete Vf. ausser der Reduction von Quecksilber eine intensiv rothe Färbung der Flüssigkeit. Weitere Versuche zeigten, dass zu dieser Erscheinung die Anwesenheit von Spuren von salpetriger Säure erforderlich ist, und dass dieselbe als Reaction auf Carbolsäure benutzt werden kann. Vf. fand, dass bei einem Gehalte der Flüssigkeit von $^1/_{60000}$ Carbolsäure die Färbung noch sehr deutlich ist, und selbst noch wahrnehmbar, wenn dieser Gehalt $^1/_{200000}$ beträgt; in diesem letzteren Falle aber muss die Reaction mit grosser Vorsicht angestellt werden, namentlich darf die Menge der salpetrigen Säure nur sehr gering sein. Andere Stoffe der aromatischen Reihe verhalten sich gegen dieses Reagens folgendermaassen: Benzol färbt

sich hellgelb, Anilin in nicht zu geringer Menge dunkelgelb. Benzoësäure, Hippursäure, Salicin und Helicin bleiben farblos. Ebenso wie Salicylsäure und salicylige Säure geben auch die Destillationsproducte des Tyrosins die Reaction, eine Erscheinung, die leicht vorher zu sehen war, da STÄDELER unter diesen Destillationsproducten Carbolsäure nachgewiesen hat. Eine Tyrosinlösung, mit dem Reagens gekocht, färbt sich schwach röthlich u. bei etwas längerem Kochen gelb. Die rothe Farbe ist aber bei gleicher Concentration viel schwächer als die bei der Hoffmann'schen Reaction auftretende, und ausserdem mehr gelblich roth, während bei der Hoffmann'schen Reaction bekanntlich eine mehr purpurrothe Farbe auftritt. Wenn man das Hoffmann'sche Reagens auf Carbolsäure wirken lässt, bekommt man eine viel schwächere rothe Färbung, als bei der Anwendung des Oxydulsalzes bei gleicher Concentration der Lösung, ausserdem ist die Nuance der Färbung nicht ganz die gleiche. (Ztschr. anal. Chem. **11.** 173.)

Giuseppe Romei, Methode zur *Nachweisung des Fuchsins.* (Ztschr. anal. Chem. **11.** 176; C.-Bl. 1872. 426.)

H. Schwanert, Ueber *Bestimmung der Harnsäure.* (Ann. Chem. Pharm. **163.** 153; C.-Bl. 1872. 379.)

8. Technische Chemie.

W. Hampe, *Molecularformeln der Schlacken.* Bemerkungen zu dem Aufsatze von KERPELY (C.-Bl. 1872. 427) über denselben Gegenstand. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **31.** 253.)

Burkart, Ueber ROSITZER W. RAYMOND's Darstellung des *Berg- und Hüttenwerks-Betriebes auf dem Westabhange des Felsengebirges* im J. 1870. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **31.** 255.)

Hugo Hartmann, Beiträge zu dem gegenwärtigen Stande und der Zukunft der *Eisenindustrie in den Vereinigten Staaten Nordamerikas.* (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **31.** 269.)

D. Forbes, Ueber *Spiegeleisenerzeugung.* (Polyt. C.-Bl. **26.** 264; C.-Bl. 1872. 407.)

Aug. Bender fand in einem *entkohlten Bessemerstahle* vor Zusatz des Spiegeleisens 0,335 p. c. *Sauerstoff.* Er knüpft hieran Betrachtungen über die *Wirkungsweise des Spiegeleisens*, über den *Ersatz desselben* sowie über das *Problem des Bessemergusses ohne Blasen.* (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **31.** 269.)

H. Massart, Die *Fabrication des Zinkbleches* (Fortsetzung). (B.- und Hüttenm.-Ztg. **31.** 271.)

Danks' *rotirender Puddelofen* (C.-Bl. 1872. 154. 249. 278) ist namentlich hinsichtlich der darin stattfindenden chemischen Vorgänge in der General-Versammlung des Iron and Steel Institute vom 20. März c. einer näheren Untersuchung unterworfen. DANKS hat die Aufgabe gelöst, ein Ofenfutter herzustellen, welches dem Abreiben durch das bewegte Eisen hinreichenden Widerstand leistet und die Eigenschaft besitzt, wenn Stücke davon abbrechen, dass diese nicht mechanisch von der Luppe eingehüllt, sondern von der Schlacke verflüssigt werden. Die Grundlage des Futters (Initial) besteht aus Kalkmilch und möglichst kieselsäurefreiem, wasserfreien gepochten Eisenerze; die obere Lage (Fix) besteht aus aufgeschmolzenem Eisenerze (Magnet-, Titaneisenstein, Eisenglanz), Puddelluppen oder Eisenschrot. Statt nun Chargen von 600 Pfd. festen Roheisens im Ofen selbst während 30 bis 50 Min. einzuschmelzen und dann den Process in weniger als $^1/_2$ Stunde zu vollenden, empfiehlt es sich im Cupolofen, z. B. in dem von THOMAS hierfür besonders empfohlenen, geschmolzenes Material dem Puddelofen in flüssigem Zustande mittels einer transportablen Giesspfanne zuzuführen. Um das eingesetzte feste Roheisen gegen zu frühe Oxydation u. das Ofenfutter mehr zu schützen, fügt man $6^3/_4$ Ctr. Puddelschlacke, Zängeschlacke und Walzensinter per Ton zu, was viel mehr ist, als sich bei dem Processe selbst Schlacke erzeugt, nämlich höchstens 420 Pfd. per Ton, während jetzt 785 Pfd. erfolgen. Diese Zuschläge wirken auch langsam oxydirend und geben Eisen an die Charge ab. Nach dem Einschmelzen lässt man einen Wasserstrahl gegen den niedergehenden Theil des Ofenfutters spritzen, wobei ein Theil Schlacke erstarrt, mit ins Eisen genommen und wie bei dem Parry'schen Dampffeinfeuer ein Theil des Schwefeleisens in der Schlacke zersetzt wird. Dieses Feinen (in England Cementiren genannt) dauert bei grauem Roheisen, welches dabei seinen Siliciumgehalt, sowie zum Theil Schwefel und Phosphor verliert, etwa 10 Min., der Graphit geht in chemisch gebundenen Kohlenstoff über. Lässt man nun die Schlacke ablaufen, so beginnt der Kochprocess energisch, ohne dass sich, wie sonst beim Puddeln, blaue Flammen zeigen, was darauf deutet, dass nicht Kohlenoxyd, sondern gleich Kohlensäure bei Oxydation des Kohlenstoffes durch den Sauerstoffgehalt des Eisenfutters entsteht. Bei siliciumarmem weissen Roheisen tritt das Kochen schon 2 Minuten nach erfolgtem Einschmelzen bei sehr kurzem Feinprocesse ein, weshalb man nur wenig Schlacke zuschlägt; dagegen dauert das Feinen bei siliciumreicherem weissen Roheisen länger. Da das Silicium vorher fast vollständig abgeschieden wird, so bildet sich in der Kochperiode wenig Schlacke. Da man mit Gebläsewind arbeitet, so entsteht ein Ueberdruck im Ofen, und es kann keine kalte, das Eisen stärker oxydirende Luft durch den offenen Spalt an der Feuerbrücke eindringen. Es scheint deshalb die Oxydation des Kohlenstoffes mehr eine indirecte durch das Ofenfutter, als eine directe durch die Luft zu sein. Dass aber letztere auch von Einfluss ist, beweist der Umstand, dass Analysen zufolge weisses Roheisen schon beim Einschmelzen den grössten Theil seines Kohlenstoffes verloren hat. Schwefel wird zum Theil durch Eisenoxyd verbrannt, der grösste Theil geht aber als Schwefeleisen in die Schlacke,

welche beim Aufgiessen von Wasser Schwefelwasserstoff entwickelt. Phosphor reducirt Eisenoxyd zu regulinischem Eisen, desgleichen Silicium; Mangan wird vollständig oxydirt. Das Ausbringen an Schmiedeeisen übertrifft den Einsatz um 10—12 p. c., indem die elektronegativen Bestandtheile des Roheisens aus dem Eisenoxyd des Futters Eisen reduciren. Das Ausbringen steigt, wenn der Ofen heisser ist und lange hintereinander gearbeitet hat. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **31**. 275.)

E. Kopp, *Isopurpursäure*. Nach dem Vf. erhält man die beste Ausbeute an isopurpursaurem Kali, wenn fein zerriebene Pikrinsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit der doppelten Menge Cyankalium und wenig Wasser unter zeitweisem Umrühren innig gemischt wird. Nach etwa 1/2 Stunde setzt man mehr Wasser hinzu, erwärmt auf 40—45°, lässt wieder erkalten, filtrirt, presst das isopurpursaure Salz ab und reinigt nach dem von Hlasiwetz angegebenen Verfahren. Vortheilhafter ist es, statt freier Pikrinsäure das Ammonsalz derselben auf Cyankalium einwirken zu lassen. Zum Färben von Seide und Wolle mit isopurpurs. Salzen werden mit dem besten Erfolge die Murexidmethoden, d. h. Quecksilber- und Bleisalze, als Beizen angewendet. Während aber die Murexidquecksilberfarben prachtvoll purpurroth mit einem ins Violette ziehenden carmoisinrothen Stiche sind, sind die Isopurpurquecksilberfarben ebenfalls purpurroth, aber mit orangebräunlichem Stiche; sie widerstehen nicht nur dem Sonnenlichte, sondern auch der schwefligen Säure, welche das Murexid schnell zerstört. Murexidzink färbt Seide sehr schön gelb, isopurpurs. Zink giebt dunkelroth bräunliche Nuancen. Murexidfarben werden durch Säuren und Alkalien zerstört, während Isopurpursäurefarben nur ins Gelbliche gezogen werden. Auch in ihrem chemischen Verhalten zeigen purpur- und isopurpursaure Salze grosse Differenzen. Die ersteren sind nicht explosiv, ihre ein wenig conc. Lösungen werden durch Salzsäure ganz entfärbt; nach einiger Zeit sondern sich Krystallblättchen von Dialuramid ab. Salpeters. entfärbt unter Bildung von Alloxan; mit Natronlauge geht die Purpurfarbe in Blauviolet über, später, besonders beim Erwärmen, tritt Entfärbung ein. Die isopurpurs. Alkalien verpuffen alle, manche sehr heftig; ihre Lösungen verlieren auf Zusatz von Salzs. die rothe Nuance, bleiben aber undurchsichtig, gelbbraun gefärbt, später setzen sich amorphe braune Flocken ab. Salpeters. verändert die Farbe in Orangegelb; Natronlauge bringt zuerst eine braunviolette Färbung hervor, beim Erwärmen unter Ammoniakentwicklung dunkelgelbbraune. Auch Ammoniak zersetzt die isopurpurs. Salze, aber viel langsamer als die kaustischen Alkalien. Isopurpurs. Ammon wird durch Schwefelwasserstoff reducirt, es scheidet sich Schwefel ab, die Lösung wird gelbroth, an der Luft bald missfarbig. Es ist unzweifelhaft, dass die Constitution der isopurpurs. Salze von der der purpurs. total verschieden ist. Die Zersetzungsproducte der Isopurpursäure behalten den Farbstoffcharakter und färben Wolle u. Seide ungefähr wie die Anilinbraune (Vesuvian, Bismarckbraun). (D. I.-Z. 1872. 316.)

Ernst Dollfuss, Die Fabrication von Eieralbumin. (D. Ind.-Ztg. 1872. 311.)

Bronner, Ueber die Anilinfarbe „*Rosa*". (D. Ind.-Ztg. 1872. 294.)

E. Vial, Ueber ein *neues Druckverfahren für Stoffe mittels metallischer Niederschläge*. Wenn man irgend einen Stoff (Baumwolle, Leinen, Seide, Papier) mit einer Lösung von salpeters. Silberoxyd tränkt und nach dem Ausdrücken eine gravirte Platte, Zink, Blei oder Kupfer aufdrückt, so erhält man an den Berührungsstellen von Zeug und Metall, je nach der Concentration der Silberlösung und der Natur des angewandten Metalles, ein mehr oder weniger schwarzes scharfes Abbild der Zeichnung, welche man durch nachheriges Auswaschen der nicht reducirten Silberlösung fixirt. (C. r. **74**. 1486.)

Herm. Krone, Ueber *Verlängerung der Expositionsdauer* durch dunklen Hintergrund. (Phot. Arch. **13**. 126.)

H. Reinsch, Ueber den *Metallgehalt des Steinkohlenrusses*. Vf. hat Steinkohlenruss analysirt und darin neben Spuren von Arsen beträchtliche Mengen von Eisen, Mangan und Kupfer aufgefunden. (N. Jahrb. Pharm. **38**. 18.)

P. J. Charrier, Ofen zur *Darstellung von Knochenkohle*. (Le Génie industriel **40**. 305; Pol. C.-Bl. **26**. 268.)

Sacc, Einwirkung der *Salpetersäure und des kaustischen Natrons auf nicht trocknende und trocknende Oele*. (Bull. Soc. d'Encour. [2] **19**. 105.)

Grotowski, Einfluss *des Sonnenlichtes auf Petroleum*. Das Petroleum nimmt, dem Sonnenlichte ausgesetzt, wie das Terpentinöl u. a. Oele Sauerstoff aus der Luft auf, welcher sich in Ozon umwandelt. Letzteres geht mit den Bestandtheilen des Petroleums keine Verbindung ein, sondern bleibt frei und kann energisch oxydirend auf die mit ihm in Contact gebrachten Substanzen wirken. Ozonhaltiges Petroleum hat einen ganz veränderten Geruch, brennt schwierig und beschädigt die zum Verschlusse des Gefässes dienenden Korke sehr. Bei Anwendung von Glasgefässen ist die Farbe des Glases von Wichtigkeit in Bezug auf die Absorption des Gases. Farblose weisse Gläser im directen Sonnenlichte befördern die Absorption am meisten, wobei das Petroleum gelb wird. Es empfiehlt sich deshalb das Conserviren des Petroleums in Metallgefässen, dazu benutzte Glasgefässe müssen aber stets vor Sonnenschein bewahrt werden. (Pharm. J. and Transact.; N. Jahrb. Pharm. **37**. 187.)

Berg-, Hütten- u. Salinenbetrieb des Zollvereins im Jahre 1870. (B. u. Hüttenm.-Ztg. **31**. 257.)

Ueber Valeriansäuren verschiedenen Ursprunges,

von Emil Erlenmeyer und Carl Hell.

1. *Synthese der Isobutylameisensäure.* Die durch Behandlung von Isobutylcyanür mit weingeistiger Kalilauge erhaltene Valeriansäure, *Isobutylameisensäure*, ist eine farblose, optisch unwirksame, im Geruch von der gewöhnlichen Valeriansäure nicht zu unterscheidende, ölige Flüssigkeit, die stark sauer schmeckt, auf der Zunge einen weissen Fleck hervorruft und zwischen 171 und 172° siedet (722,5 Barometerstand, uncorrigirt). Sp. Gew. bei 0° = 0,9468, bei 19°,7 = 0,9295, bezogen auf Wasser von 4°, oder 0,9471 bei 0° und 0,9307 bei 19°,7, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Das wirkliche Vol. beträgt, wenn bei 0°=1, bei

10° = 1,00957; 50° = 1,05028; 90° = 1,09572;
20° = 1,01937; 60° = 1,06115; 100° = 1,10794;
30° = 1,02941; 70° = 1,07233; 110° = 1,12056;
40° = 1,03970; 80° = 1,08385; 120° = 1,13358.

$$V = 1 + 0{,}0009467\,t + 0{,}0000010276\,t^2 + 0{,}00000000299\,t^3.$$

Das *Silbersalz* krystallisirt aus neutralen Lösungen in dendritenartig vereinigten Fäserchen, aus Lösungen, welche etwas freie Säure, vor allem Essigsäure, enthalten, in grossen, stark glänzenden, anscheinend triklinometrischen Blättchen. 100 Thle. Wasser von 21° lösen 0,185 Thle. Silbersalz; in heissem Wasser ist es leichter löslich, ebenso in Wasser, das freie Fettsäuren enthält; es ist ziemlich lichtbeständig und hält sich an der Luft unverändert; seine Krystalle rotiren, auf verdünnte Salpeters. geworfen, mit grosser Geschwindigkeit. — Das *Bariumsalz* ist wasserfrei, krystallisirt bald in schmalen dünnen Prismen, bald in grösseren breiteren Blättchen; bei kleinen Portionen und sehr langsamem Verdunsten werden immer die ersteren erhalten, während die letzteren bei grösseren Mengen und rascherem Verdunsten zu entstehen scheinen. Die Krystalle sind triklinometrisch u. rotiren, auf Wasser geworfen, mit grosser Geschwindigkeit. Die wässrige Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur allmälig, rascher beim Kochen zersetzt, indem freie Säure entweicht. 100 Thle. wässrige Lösung enthalten bei 22° 49 Thle., 100 Thle. weingeistige Lösung bei 21° 14,6 Thle., 100 Thle. absolut-alkoholische Lösung bei 19°,5 8,3 Thle. Bariumsalz. — Das *Isobutylcyanür*, aus dem die Säure gewonnen wurde, ist eine wasserhelle ölige Flüssigkeit von Bittermandelöl-ähnlichem Geruche, in reinem Zustande von dem Valeronitril aus Leucin nicht zu unterscheiden; Siedep. 126—128° bei 714 Mmtr. Barometerstand; spec. Gew. bezogen auf Wasser von 4°

bei: 0° = 0,8226; 10° = 0,8146; 20° = 0,8060;

bezogen auf Wasser von derselben Temperatur:

bei 0° = 0,8227; 10° = 0,8147; 20° = 0,8069.

Sein wirkliches Vol. wurde gef. (bei 0° = 1) bei

10° = 1,01001; 50° = 1,05690; 90° = 1,11057;
20° = 1,02079; 60° = 1,06990; 100° = 1,12439;
30° = 1,03226; 70° = 1,08323; 110° = 1,13820;
40° = 1,04432; 80° = 1,09682; 120° = 1,15192.

$$V = 1 + 0{,}00095951\,t + 0{,}000004294\,t^2 - 0{,}00000001449\,t^3.$$

Für Isobutyljodür fanden Vff. den Siedep. 117°,5 bis 118° (uncorr.) unter 715 Mmtr. Druck; das sp. Gew. bezogen auf Wasser von +4°:

bei 0° = 1,6433; 10° = 1,6278; 20° = 1,6114;

bezogen auf Wasser von derselben Temperatur:

bei 0° = 1,6436; 10° = 1,6280; 20° = 1,6135.

Sein wirkliches Vol. beträgt (bei 0° = 1) bei:

10° = 1,00973; 50° = 1,05333; 90° = 1,10291;
20° = 1,01996; 60° = 1,06524; 100° = 1,11601;
30° = 1,03066; 70° = 1,07748; 110° = 1,12933;
40° = 1,04179; 80° = 1,08901; 120° = 1,14283.

$$V = 1 + 0{,}00094701\,t + 0{,}000002651\,t^2 - 0{,}0000000052\,t^3.$$

2. *Valeriansäure aus der Baldrianwurzel.* Die rohe Säure enthielt Ameisensäure, Essigsäure und eine Säure vom Siedepunkte 180—195°, dagegen keine Buttersäure. — Die reine Säure siedet bei 172° (uncorr.) unter 718,3 Mm. Druck; spec. Gew. bezogen auf Wasser von + 4°:

bei 0° = 0,9462; bei 18°,8 = 0,9299;

bezogen auf Wasser von derselben Temperatur:

bei 0° = 0,9465; bei 18°,8 = 0,9309.

Das wirkliche Volumen (bei 0° = 1) ist:

10° = 1,009467; 50° = 1,05004; 90° = 1,09552;
20° = 1,019194; 60° = 1,06092; 100° = 1,10775;
30° = 0,02919; 70° = 1,07212; 110° = 1,12033;
40° = 1,03940; 80° = 1,08365; 120° = 1,13318.

$$V = 1 + 0{,}00093415\,t + 0{,}000001235\,t^2 + 0{,}00000000198\,t^3.$$

Die reine Säure ist optisch inaktiv.

Das *Silbersalz* stimmt mit dem Silbersalze der synthetisch gewonnenen Säure vollständig überein; 100 Thle. Wasser von 20° lösen 0,186 Thle. Silbersalz. — Bei Darstellung des *Bariumsalzes* scheint ein Gemisch zweier, verschieden löslicher Salze zu entstehen; 100 Thle. Lösung des leichter löslichen Salzes enthalten bei 22°,5 62,7 Thle. Bariumsalz. — Das schwerer lösliche *Bariumsalz* stimmt mit dem isobutylameisensauren Barium überein; 100 Thle. wässrige Lösung enthalten bei 18° 46 Thle., 100 Thle. weingeistige Lösung bei 19°,5 13,9 Thle., 100 Thle. absolut-alkoholische Lösung bei 19°,5 2,7 Thle. Bariumsalz; das Salz ist krystallwasserfrei. Nach Angaben von Chancel (Compt. rend. XXI. 906), welche Stalmann (Ann. Chem. Pharm. **147.** 129) bestätigte, krystallisirt das Bariumsalz der Valeriansäure aus der Wurzel mit 2 Mol. Krystallwasser; Vff. konnten ein solches Salz niemals erhalten, halten es indess für möglich, dass dasselbe sich vielleicht bei sehr niederer Temperatur bildet. Als Vff. ein Gemenge der Bariumsalze der activen u. inactiven Valeriansäure krystallisiren liessen, beobachteten sie mehrmals, dass, nachdem ein Theil des Salzes der inactiven Säure auskrystallisirt war, sich in der zähen schmierigen Mutterlauge sehr schöne, mehr als 1 Cmtr. lange triklinometrische Prismen bildeten, die sich in der Richtung der grossen Axe in die dünnsten Blättchen spalten liessen. Dieses Salz enthält sowohl frisch zerrieben als auch nach achttägigem Stehen an trockner Luft 2,6 p. c. Krystallwasser, also nicht so viel, als Chancel u. Stalmann gefunden haben. Die Krystalle lösen sich zu einem dicken, nicht filtrirbaren Syrup auf; 100 Thle. Lösung enthalten 65,5 Thle. trocknes Salz.

3. *Valeriansäuren aus Amylalkohol.* Zur Trennung der beiden Amylalkohole von einander wurde die Methode von Pasteur befolgt, welche darauf beruht, dass der amylätherschwefels. Baryt aus activem Amylalkohol ungefähr $2^1/_2$ mal löslicher ist als der aus inactivem. Die Oxydation der Alkohole geschah mit 5 procentiger Chromsäurelösung, da bei Anwendung einer 8 procentigen Lösung weit mehr Kohlensäure und gleichzeitig valeriansaurer Amylester gebildet wurden. Die *Säure aus inactivem Amylalkohol* ist im Wesentlichen identisch mit der Säure aus Cyanbutyl und aus der Wurzel. Siedep. 171°,5 bei 721,8 Mm. Druck (uncorr.); spec. Gew. bezogen auf Wasser von + 4°:

bei 0° = 0,9465, bei 20°,2 = 0,9285,

bezogen auf Wasser von derselben Temperatur:

bei 0° = 0,9467, bei 20°,2 = 0,9296.

Das wirkliche Volumen (bei 0° = 1) ist bei:

10° = 1,0095388;	50° = 1,050274;	90° = 1,095881;
20° = 1,019320;	60° = 1,061179;	100° = 1,10816;
30° = 1,029359;	70° = 1,072405;	110° = 1,12082;
40° = 1,039671;	80° = 1,083968;	120° = 1,13388.

$$V = 1 + 0{,}00094228\,t + 0{,}0000011324\,t^2 + 0{,}0000000259\,t^3.$$

100 Thle. Wasser lösen bei 20°,5 0,185 Thle. des Silbersalzes. 100 Thle. wässrige Lösung des Bariumsalzes enthalten bei 18° 48,4 Thle., 100 Thle. weingeistige Lösung bei 21° 14,4 Thle., 100 Thle. absolutalkoholische Lösung bei 19°,5 3,5 Thle. Bariumsalz. — Der Alkohol, aus welchem diese Säure gewonnen wurde, hatte den Siedepunkt 129 bis 130°,1 (corr.) bei 714,8 Mm. Druck; spec. Gew., bezogen auf Wasser von 4°: bei 0° = 0,8244; bei 15° = 0,8144; bei 21°,5 = 0,8102;

bezogen auf Wasser von derselben Temperatur:

bei 0° = 0,8246; bei 15° = 0,8148; bei 21°,5 = 0,8114.

Das wirkliche Volumen (bei 0° = 1) beträgt bei:

10° = 1,008457;	50° = 1,043725;	90° = 1,091136;
20° = 1,016852;	60° = 1,053927;	100° = 1,106424;
30° = 1,025393;	70° = 1,065092;	110° = 1,123496;
40° = 1,034282;	80° = 1,077427;	120° = 1,142557.

$$V = 1 + 0{,}00085560\,t - 0{,}0000013306\,t^2 + 0{,}000000034167\,t^3.$$

Valeriansäure aus optisch activem Alkohol. Der zur Darstellung verwandte Amylalkohol zeigte keinen constanten Siedep.; der grösste Theil destillirte zwar zwischen 125 und 127°,5 bei 714 Mm. Druck, eine nicht unbeträchtliche Menge aber auch zwischen 127°,5 und 130°. Er zeigte theils ein Polarisationsvermögen von — 22 bis 23°, theils von — 20 bis 21°.* — Die daraus erhaltene Säure lenkte + 39 bis 40° ab. Ihr Silbersalz krystallisirte aus saurer Lösung in Blättchen, aus neutraler in verfilzten federförmigen Krystallen; 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 0,195 Thle.

---

* Alle bei den Polarisationsbestimmungen angegebenen Zahlen drücken das Rotationsvermögen einer 20 Cmtr. dicken Schicht in Graden oder Theilstrichen des Ventzke'schen Saccharimeters aus.

Silbersalz. Das Bariumsalz dagegen scheint in Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse löslich zu sein; das Salz bleibt beim Verdunsten als dicker Honig zurück, aus welchem sich oft erst nach monatelangem Stehen kleine Krystalle absetzen, deren Form unter dem Mikroskope keinen charakteristischen Unterschied von dem oben beschriebenen leicht krystallisirbaren Bariumsalz zeigte; die Krystalle lassen sich nicht von der Mutterlauge trennen. Die Lösung des Salzes dyalisirt ungemein leicht durch Pergamentpapier, anscheinend noch rascher als die Bariumsalze der Säuren aus der Wurzel und aus inactivem Amylalkohol. In Aether ist das Bariumsalz unlöslich. —

4. *Valeriansäure aus Leucin.* Eine kalt gesättigte Lösung des angewandten Leucins war optisch inactiv. Bei der Oxydation entstanden Essigsäure und Valerians.; andere Fetts. konnten nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden. Die Ausbeute an Valerians. war zu gering, um die Säure völlig zu reinigen. Das Polarisationsvermögen betrug + 17°. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 0,191 des Silbersalzes. Das Bariumsalz zeigt sehr geringe Krystallisationsfähigkeit. Vff. konnten indess nicht sicher entscheiden, ob es ein Gemisch zweier Bariumsalze war. Vff. vermuthen, dass die Säure aus der Wurzel, wie auch die durch Oxydation von Amylalkohol und von Leucin aus verschiedenen Eiweisskörpern fast immer aus zwei Säuren in wechselndem Verhältnisse besteht, von welchen die eine inactive Isobutylameisens. ist, die andere jene optisch active, deren Bariumsalz grössere Löslichkeit und geringere Krystallisationsfähigkeit besitzt. —

5. *Versuche zur Gewinnung optisch activer Valeriansäure.* Vff. haben vergeblich versucht, ein Gemisch von optisch inactiver und activer Valerians. durch Umkrystallisiren der Bariumsalze zu trennen; man kann aus einem solchen Gemische wohl das Salz der inactiven Säure rein erhalten, dagegen lässt das Salz der activen Säure sich nicht vollständig von demjenigen der inactiven befreien. — Auch partielle Oxydation eines Gemisches der beiden Alkohole führt nicht zum Ziele. — Nach Angaben von Pedler (C.-Bl. 1868. 374) siedet die active Säure 5° niedriger, als die inactive. Vff. fanden, dass der Siedepunkt der activen Säure höchstens 1 bis 1°,5 niedriger liegt, als der der inactiven. Eine Trennung durch fractionirte Destillation erwies sich daher als unmöglich; es gelang nur, einen kleinen Theil der inactiven Säure annähernd rein abzuscheiden. Eine geringe Menge von Essigs. ist sehr schwer von der Valerians. durch Destillation zu trennen, kann aber den Siedep. um mehrere Grade herunterdrücken. — Bei ihren Bemühungen, Amyl- und Valerylpräparate von möglichst grosser optischer Wirksamkeit aufzufinden, fanden Vff. ein sehr actives Material in einer grösseren Menge Flüssigkeit, welche von Marquardt in Bonn als Rückstände von der Valeriansäurebereitung bezogen war. Dieselbe bestand hauptsächlich aus Amylalkohol und Valeriansäureamylester. Das Drehungsvermögen des freien Alkohols sowohl wie des aus dem Ester abgeschiedenen war bedeutender, als bei dem nach Pasteur's Methode bereiteten activen Amylalkohol. Das spec. Gew. des Alkohols bezogen auf Wasser von 4°, war:

bei 0° = 0,8263, bei 19°,7 = 0,8123;

bezogen auf Wasser von derselben Temperatur:

bei 0° = 0,8264, bei 19°,7 = 0,8133.

Das wirkliche Volumen (bei 0° = 1) betrug bei:

10° = 1,00877;	50° = 1,04757;	90° = 1,09421;
20° = 1,01788;	60° = 1,05889;	100° = 1,10739;
30° = 1,02735;	70° = 1,06975;	110° = 1,12127;
40° = 1,03724;	80° = 1,08167;	120° = 1,13587.

$$V = 1 + 0{,}00086229\,t + 0{,}0000014477\,t^2 + 0{,}000000006685\,t^3.$$

Das Polarisationsvermögen der durch Verseifen des Esters gewonnenen Säure betrug + 48°,7. Bei Destillation der reinen Säure ging der erste Tropfen bei 170° über, der Siedepunkt stieg sehr rasch bis 172°,5, die Hauptmasse destillirte bei 172°,5 bis 173°,5. Als inactive Säure unter ganz denselben Umständen (— Quecksilberfaden ganz im Dampf, Druck 721 Mm. —) destillirt wurde, ging der erste Tropfen bei 173°,5 über, der Siedepunkt stieg allmälig auf 174°,5, bei welcher Temperatur das Kölbchen fast trocken war. Das spec. Gew. der activen Säure, bezogen auf Wasser von 4°, war bei:

$0^0 = 0,9505$, bei $19^0,5 = 0,9331$;

bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, bei:

$0^0 = 0,9507$, bei $19^0,5 = 0,9343$.

Das wirkliche Volumen (bei $0^0 = 1$) betrug bei:

$10^0 = 1,009591$;	$50^0 = 1,05101$;	$90^0 = 1,09690$;
$20^0 = 1,019497$;	$60^0 = 1,06208$;	$100^0 = 1,10900$;
$30^0 = 1,02971$;	$70^0 = 1,07343$;	$110^0 = 1,12134$;
$40^0 = 1,04021$;	$80^0 = 1,08504$;	$120^0 = 1,13391$.

$$V = 1 + 0,00094311\,t + 0,0000016147\,t^2 - 0,000000001458\,t^3.$$

6. *Verhalten der inactiven und activen Valeriansäure bei der Oxydation.* Beide Säuren werden von verd. Chromsäurelösung kaum angegriffen, oxydiren sich aber sehr leicht durch ein Oxydationsgemisch, welches aus 2 Vol. Wasser und 1 Vol. engl. Schwefels. mit soviel Kaliumbichromat besteht, als bei gewöhnlicher Temperatur von der so verdünnten Säure gelöst wird; das Destillat enthält in beiden Fällen neben unveränderter Valerians. nur Essigs., keine Buttersäure. Unter der Annahme, dass die inactive Valerians. Isobutylameisensäure ist, steht zu erwarten, dass die Oxydation derselben in letzter Linie nach der Gleichung:

$$C_5H_{10}O_2 + O_9 = 3\,CO_2 + C_2H_4O_2 + 3\,H_2O.$$

verläuft; es müssen also bei der Oxydation 129,3 p. c. Kohlens. gebildet werden. Vff. erhielten aus der Säure aus inactivem Alkohol 120,4 p. c., aus der Säure aus der Wurzel 123,4 p. c. Kohlens. — Vorausgesetzt, dass die Moleculargrösse der activen Säure der Formel $C_5H_{10}O_2$ entspricht, kann dieselbe entweder Methyläthyl-Essigs.: $\begin{matrix}CH(C_2H_5)(CH_3)\\COOH\end{matrix}$, oder aber Trimethyl-Essigsäure: $\begin{matrix}C(CH_3)_3\\COOH\end{matrix}$ sein; letzteres ist wenig wahrscheinlich, da der Siedep. der Trimethyl-Essigs. wohl um mehr als $1^0,5$ niedriger, als der der Isobutylameisensäure liegen wird. Ist die active Säure Methyläthylessigs., so wird sie sich voraussichtlich nach folgenden Gleichungen oxydiren:

$$\text{I.}\quad C_5H_{10}O_2 + O_3 = \underset{\text{Aethyl-methyl-keton}}{C_4H_8O} + CO_2 + H_2O$$

$$\text{II.}\quad C_4H_8O + O_3 = 2\,C_2H_4O_2.$$

Bei dieser Oxydation müssen 43,1 p. c. Kohlensäure gebildet werden; Vff. erhielten dagegen bei vier Versuchen 93,7, 102,8, 96,6 und 98,4 p. c. Kohlens. Wollte man annehmen, die active Säure sei eine moleculare Verbindung von Isobutylameisens. und Methyläthylessigsäure, so müssten bei der Oxydation 86,2 p. c. Kohlensäure erwartet werden.

Wird die active Säure mit einigen Tropfen conc. Schwefelsäure eine Viertelstunde lang auf 250^0 erhitzt, so wird sie optisch inactiv, ohne ihre anderen Eigenschaften zu ändern. Eine 20 Cmtr. lange Flüssigkeitssäule dieser inactiv gemachten Säure zeigt sowohl zwischen die Polenden eines Ruhmkorff'schen Elektromagneten gebracht, als auch in eine Magnetisirungsspirale eingeschoben und einem kräftigen Strom von 6 Grove'schen Elementen ausgesetzt, eine geringe Ablenkung von 3 bis 4^0 Ventzke nach links oder rechts, je nach der Richtung des Stromes, aber dieses Drehungsvermögen kann weder fixirt, noch erhöht werden. Bei viertägigem Kochen der activen Säure mit verd. Schwefels. (1 Thl. SO_4H_2 auf 3 Thle. Wasser) vermindert das Drehungsvermögen sich nicht. Eine deutliche, wenn auch nur schwache Abnahme ist dagegen zu bemerken, wenn die active Säure für sich 80 Stunden lang am Rückflusskühler im Sieden erhalten wird — Durch mehrstündiges Erhitzen des Amylalkohols mit etwas festem Kalihydrat auf 160^0 wird das Polarisationsvermögen nur etwa um die Hälfte verringert. Beim Erhitzen mit etwas conc. Schwefels. auf die nämliche Temperatur entstanden zwei Flüssigkeitsschichten; die leichtere bestand zum grössten Theil aus optisch inactivem, zwischen 166 und 176^0 siedendem Amyläther; von Amylen und Polyamylen waren nur sehr geringe Mengen gebildet. (Ann. Chem. Pharm. 160. 257; Zeitschr. f. Chemie [N. F.] 7. 577.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 38. **Chemisches Central-Blatt.** 18. September 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

R. Clausius, Ueber den Zusammenhang des *zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie* mit dem Hamilton'schen Princip. (Pogg. Ann. **146**. 585.)

E. Hagenbach, Versuche über *die Fluorescenz*. Schluss. (Pogg. Ann. **146**. 508.)

H. C. Vogel, Untersuchungen über das *Spectrum des Nordlichtes*. (Poggend. Ann. **146**. 569.)

Joh. Müller, Ueber die *neue Bunsen'sche Chromsäure-Batterie*. Die Chromsäureflüssigkeit wird in dieser aus Zink und Kohle bestehenden Batterie dadurch hergestellt, dass man 92 Grm. saures chromsaures Kali möglichst fein pulvert, mit 93,5 C.-C. conc. Schwefelsäure zusammenreibt und dann unter stetem Umrühren 900 C.-C. Wasser zusetzt, bis Alles gelöst ist. Die Wirkung ist unmittelbar nach dem Eintauchen der Platten überraschend, nimmt aber bald ab. Vf. hat die elektromotorische Kraft und den Widerstand dieser Batterie bestimmt und gefunden, dass der Widerstand sehr rasch zunimmt. Die Batterie giebt vortreffliche Wirkungen, bis die Stromstärke auf etwa $^1/_3$ ihres ursprünglichen Werthes gesunken ist. (Pol. Journ. **205**. 104.)

In einer zweiten Mittheilung beschreibt Vf. die *Construction und Wirkungsweise einer aus 6 Plattenpaaren bestehenden Batterie* dieser Art. (Pol. Journ. **205**. 193.)

2. Allgemeine Chemie.

H. Landolt, *Bestimmung des Moleculargewichtes aus dem Dampfvolumen*. Man benutzt dazu zwei Röhren von gleicher Weite und Länge, von welchen die eine mit einer Substanz von bekanntem Moleculargewichte, z. B. 18 Mgrm. Wasser oder besser 119,5 Mgrm. Chloroform beschickt wird, die andere mit der zu prüfenden Verbindung abgewogen nach ihrem vermutheten Moleculargewichte in Milligrammen. Die beiden Röhren, welche in dieselbe Quecksilberwanne tauchen, werden, wie bei der Hofmann'schen Dampfdichtebestimmungsmethode, mit einem Glascylinder umgeben, und in diesen Dämpfe von Wasser, oder bei schwerer flüchtigen Substanzen solche von Amylalkohol, Anilin etc. eingeleitet. Ist das vermuthete Moleculargewicht das richtige, so wird völlige Gleichstellung des Quecksilbers in beiden Röhren erfolgen. Hierbei fällt selbstverständlich die Bestimmung der Temperatur und des Druckes, die Graduirung der Röhren, Tension der Quecksilberdämpfe etc. ganz fort, und ebenso alle Rechnung, da man das Resultat unmittelbar vor Augen hat. Das Rohr mit der Normalsubstanz wird ein für alle Mal aufbewahrt. (Ber. Chem. Ges. **5**. 497.)

L. Pfaundler erinnert in Bezug auf die vorhergehende Mittheilung daran, dass Grabowski bereits vor 6 Jahren ein auf ähnlichen Principien beruhendes Verfahren zur *Bestimmung des Moleculargewichtes aus dem Dampfvolumen* (Ann. Chem. Pharm. **138**. 174) beschrieben hat. Bei dieser Methode werden ebenfalls zwei gleiche Röhren in gemeinschaftlichem Heizraume angewendet. Die eine derselben nimmt das mit der gewogenen Substanz

gefüllte Kügelchen auf, die andere ist Anfangs ganz mit Quecksilber gefüllt. Sobald die Dämpfe der Flüssigkeit in den überhitzten Zustand gelangt sind, wird trockne Luft in die andere Röhre so lange eingefüllt, bis dieselbe das gleiche Volumen mit dem Dampfe angenommen hat. Diese Gleichheit muss dann, falls nicht Dissociation eintritt, beim Weitererhitzen fortbestehen, ebenso beim Abkühlen bis zu der Temperatur, für welche die untere Grenze der normalen Dampfdichte eintritt. Nach vollständigem Erkalten wird dann die angewandte Luftmenge auf bekannte und, wenn man Tabellen zu Hülfe nimmt, äusserst einfache Weise ermittelt, woraus dann ohne Weiteres das Moleculargewicht der untersuchten Substanz sich ergiebt. Vf. vergleicht beide Methoden mit einander und kommt zu dem Schlusse, dass die Landolt'sche Methode zwar einfacher ist, die Grabowski'sche dagegen mehrere Vorzüge besitzt. Dieselbe gestatte nicht nur die Constatirung des normalen Dampfvolumens, sondern auch die Messung eines etwa abweichenden Dampfvolums, und lasse zugleich eine Temperaturbestimmung zu, da die Luft enthaltende Röhre als Luftthermometer benutzt werden könne. Statt Luft könne man übrigens besser Stickstoff oder Wasserstoff nehmen. Dagegen besitzt die Ausführung der Grabowski'schen Methode, wie sie von ihm beschrieben ist, einige Nachtheile, zu deren Vermeidung Vf. folgende Modification vorschlägt: Zwei gleich weite graduirte Röhren werden wie beim Hofmann'schen Apparate in einen Dampfraum gebracht. Die eine Röhre nimmt die gewogene Substanz auf, die andere Röhre geht am oberen Ende in eine Capillarröhre über, welche ausserhalb des Erhitzungsraumes durch einen Hahn geschlossen werden oder aber mit einer Trockenröhre in Verbindung gesetzt werden kann. Durch diesen Hahn könnte man nun während der Erhitzung sehr leicht und sicher ein beliebiges Luftquantum in die Röhre eindringen lassen, bis dieselbe ein gleiches Volumen erreicht hat, wie der Dampf in der Nachbarröhre. Die weitere Ausführung hätte ganz in der von Grabowski angegebenen Weise zu erfolgen. Es lässt sich leicht durch Rechnung zeigen, dass der Fehler, der aus dem Rauminhalte der Capillarröhre, die nicht ganz mit erhitzt werden kann, hervorgeht, verschwindend klein gemacht werden kann. (Ber. Chem. Ges. **5**. 578.)

Fr. Mohr, Ueber den *Einfluss einer Veränderung des spec. Gewichtes auf den Schmelzpunkt.* Vf. führt verschiedene Thatsachen an, nach denen ein Körper, wenn er durch Erhitzen dauernd sein spec. Gew. ändert, auch seinen Schmelzpunkt ändert, und zwar in dem Sinne, dass, wenn das spec. Gew. abnimmt, der Körper leichter schmelzbar, und wenn es zunimmt, schwerer schmelzbar wird. (Ann. Chem. Pharm. **162**. 61.)

V. Wartha, Ueber zweckmässige *Gasentwicklungs-Apparate.* (Ber. Chem. Ges. 5. 561.)

3. Anorganische Chemie.

C. Kraus, Verhalten von *Jod gegen Säuren.* Jod ist in allen vom Vf. probirten Säuren, Mineral- wie organischen Säuren, mehr oder weniger löslich. Mit conc. Schwefelsäure übergossen und etwas erwärmt, löst es sich mit schön zwiebelrother Färbung (ungefähr 1 Grm. Jod in 150 C.-C. conc. Schwefelsäure). Bei längerem Stehen dieser Lösung scheidet sich daraus ein feines krystallinisches Pulver von Jod aus; es löst sich also in der Wärme mehr Jod in Schwefelsäure als in der Kälte, wie überhaupt in der Kälte die Lösung viel langsamer vor sich geht. Es wäre dies sonach ein neues Mittel, um Jod krystallinisch zu erhalten. Die überstehende Flüssigkeit ist nunmehr schwächer roth gefärbt. Setzt man conc. Schwefelsäure zu einer Jod-Jodkaliumlösung, wässriger oder alkoholischer Jodlösung, so wird die Flüssigkeit unter Trübung sogleich rothbraun und es setzt sich allmälig eine schwärzlichbraune amorphe Masse von Jod ab, die sich leichter als der erwähnte krystallinische Absatz von Jod, in Folge seiner feinen Vertheilung, in Wasser löst. Die überstehende Flüssigkeit ist gleichfalls roth. Gegen Salpeters. verhält sich Jod wie gegen Schwefelsäure. Salzsäure zeigt ein etwas abweichendes Verhalten. Dieselbe löst schon bei gewöhnlicher Temperatur grosse Mengen von Jod mit dunkelrother Färbung. Aus dieser Lösung scheidet sich auch bei längerem Stehen kein Jod aus. Ebenso wenig erhält man wegen der Leichtlöslichkeit von Jod in Salzsäure einen Absatz von Jod auf Zusatz conc. Salzs. zu Jod-Jodkaliumlösung, wässriger oder alkoholischer Jodlösung; die Flüssigkeit ist dunkelroth. Phosphorsäure löst Jod in der Kälte langsam, rascher beim Erwärmen unter gelbrother Färbung. Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure sind ebenfalls Lösungsmittel für Jod; die Lösung ist ähnlich gefärbt wie die in Phosphorsäure. (N. Rep. Pharm. **21**. 385.)

H. Kolbe, Bericht über Versuche von **Zitowitsch** über die in einigen *Braunkohlen eingeschlossenen Gase.* Zur Untersuchung dienten böhmische Patentbraunkohlen und eine erdige Braunkohle geringerer Qualität. Die Gasentwicklung aus beiden Kohlensorten war unbedeutend (eine Bestimmung der Gasmenge wurde nicht ausgeführt). Die Gase ergaben sich als Gemenge von Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd.

Gas aus	CO_2	CO	N	O
I. Böhm. Kohlen	89,66	1,80	8,03	0,51
II. Böhm. Kohlen	82,40	3,00	14,15	0,45
III. erdiger Braunk.	83,99	1,04	14,91	0,65

(Journ. prakt. Chem. [N. F.] **6.** 79.)

S. M. Jörgensen, Ueber einige *Thalliumverbindungen*. Thalliumjodürjodid, Cuprotetrammonium-Thalliumjodid, Thalliumchlorür-Quecksilberchlorid, Tetrāthylphosphonium-Thalliumjodid, Triäthylsulphin-Thalliumjodid und Tarconium-Thalliumjodid. (J. prakt. Chem. [N. F.] **6.** 82.)

C. Rammelsberg, Zur Kenntniss der *Thalliumverbindungen*. *Unterschwefelsaures Thallium*, TlS_2O_6, bereits von Werther beschrieben, farblose, durchsichtige, wasserfreie Krystalle. *Jodsaures Thallium:* a. *Thalliumjodat (Jodsaures Thalliumoxyd)*, $TlJO_3$, weisses Pulver, lässt sich bis über 150° erhitzen, ohne sich zu verändern oder Wasser zu verlieren; in Salpetersäure ist es, namentlich nach dem Trocknen, schwer auflöslich; in einer Glasröhre erhitzt, schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit, entwickelt Sauerstoff und Jod, während Jodthallium theils sublimirt, theils mit den Joddämpfen fortgeht. b. *Dithalliumjodat (Jodsaures Thalliumsesquioxyd)*, $TlJ_6O_{18} + 3\,Aq$, in Salpeters. schwer löslich; die Auflösung wird von Ammoniak braunschwarz gefällt; beim Erhitzen wird das Salz weiss, dann gelb, schmilzt, entwickelt Sauerstoff und Jod und hinterlässt einen theilweise sublimirten Rückstand, TlJ und Tl_2O. *Ueberjodsaures Thallium:* a. *Thalliumperjodat*, existirt nicht, vielmehr sind die Niederschläge, welche man erhält, wenn man eine Lösung von Ueberjodsäure mit Thalliumhydroxyd oder Auflösungen von Thalliumnitrat mit halbüberjodsaurem Kali zusammenbringt, Gemenge der beiden Jodate $TlJO_3$ und TlJ_6O_{18}. b. *Dithalliumperjodat*, $Tl_{10}J_6O_{51} + 90\,Aq$. *Thalliumsesquichlorid*, Tl_2Cl_3, gelbe Blättchen. *Dithalliumchlorid*, Tl_2Cl_6, farblose lösliche Verbindung, welche zwar krystallisirt, aber an der Luft zerfliesst; dieselbe bildet verschiedene Doppelsalze. Vf. beschreibt ferner Doppelsalze des Thalliumjodids, verschiedene Phosphate, Sulphate, Doppelsulphate, Thalliumalaun, Thalliumcarbonat, mehrere Oxalate, Tartrate, Paratartrate, Pikrate und Cyanüre. (Poggend. Ann. **146.** 596.)

Guignet theilt mit, dass er *Alaun durch Aufschliessen von Feldspath mit Fluorcalcium und Schwefelsäure* bereitet hat. (Ber. Chem. Ges. **5.** 535.)

C. Jehn, Einwirkung von *Quecksilberoxyd auf Jodkalium*. Quecksilberoxyd ist in einer Auflösung von Jodkalium vollständig löslich. Wahrscheinlich ist der Vorgang folgender: I. $HgO + 2\,KJ + H_2O = 2\,KHO + HgJ_2$; II. $HgJ_2 + 2\,KJ = 2(KJ,HgJ_2)$. (Arch. Pharm. **201.** 97.)

A. Bannow und **G. Krämer**, Ueber die *Rothfärbung des Bleiweiss*. (Ber. Chem. Ges. **5.** 545.)

4. Organische Chemie.

M. Ermolaiew, Ueber ein neues *isomeres Amylen*. (Ann. Chem. Pharm. **162.** 189.)

T. E. Thorpe und **John Young**, Ueber die vereinigte Wirkung *von Wärme u. Druck auf die Paraffine*. Im Wesentlichen eine Reproduction der früher (C.-Bl. 1871. 356) gemachten Mittheilungen. Hinzuzufügen ist, dass die Zersetzungsproducte hauptsächlich aus Mischungen von Kohlenwasserstoffen der Sumpfgas- und Aethylen-Reihe bestehen. Es wurden isolirt: Pentan (Siedep. 35—37°), Hexan (Siedep. 67—68°, spec. Gew. 0,6631 bei 18°), Heptan (Siedep. 97—99°, sp. Gw. 0,6913 bei 18,5°), Octan (Siedep. 122—125°, sp. Gew. 0,7165 bei 15,6°) und Nonan (Siedep. 147—148°, spec. Gew. 0,7279 bei 13,5°), welche ihrem spec. Gew. zu Folge der Wahrscheinlichkeit nach zur Classe der normalen $CH_3—CH_2....(nCH_2)—CH_3$ gehören. Die Gegenwart der Glieder aus der Aethylenreihe wurde durch Darstellung einer Anzahl gebromter Producte festgestellt: $C_5H_{10}Br_2$ (Siedep. 184—188°), $C_6H_{12}Br_2$ (Siedep. 195—200°, spec. Gew. 1,5967 bei 20°, $C_7H_{14}Br_2$ (erleidet Zersetzung, spec. Gew. 1,5146 bei 18,5°), $C_8H_{15}Br$ (Siedep. 185—190°), $C_8H_{16}Cl_2$ (Siedep. bei etwa 235° unter Zersetzung), $C_9H_{17}Br$ (Siedep. 208—212°). (Ber. Chem. Ges. **5.** 556.)

W. Caspary und **B. Tollens**, Ueber den *Akrylsäure-Aether* und die *Akrylsäure*. Der genannte Aether, $C_3H_3O_2.C_2H_5$, wurde durch Entbromung des Aethers der Dibrompropions. mittels Zink und Schwefels. in alkoholischer Lösung dargestellt; er ist eine farblose, höchst durchdringend, jedoch nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, welche die Haut etwas ätzt. Siedep. 100—102°. Die freie Akrylsäure wurde mittels des Bleisalzes auf dem Redtenbacher'schen Wege bei 170—190° erhalten; es ist eine höchst eigenthümlich stechend riechende Flüssigkeit, deren Hauptmenge bei 140—145° übergeht. (Ber. Chem. Ges. **5.** 560.)

A. Ladenburg, Ueber die *Reductionsproducte des Kieselsäureäthers* (Forts. von C.-Bl. 1872. 373). Vf. berichtigt zunächst die Schlussbemerkung seiner letzten Mittheilung dahin, dass bei der Einwirkung von Zinkäthyl u. Natrium auf Silicoheptyläthyläther in der That Siliciumäthyl gebildet wird. Daneben entsteht eine Flüssigkeit von der Formel SiC_8H_{18}, zu deren Bildung aus $Si(C_2H_5)_3(OC_2H_5)$ nicht nur eine Sauerstoffentziehung, sondern auch Austritt von C_2H_4 nöthig ist. — Die genannte Flüssigkeit ist *Silicoheptylwasserstoff*, $Si(C_2H_5)_3H$, sie ist farblos, siedet bei 107° und ihr Geruch erinnert an die Kohlenwasserstoffe des Petroleums; in Wasser und Schwefelsäure unlöslich, in Alkohol und Aether löslich; spec. Gew. 0,7510 bei 0°; Dampfdichte 118,5 (ber. 116). Mit Brom erhält man *Silicoheptylbromür*, $SiC_6H_{15}Br$, welches eine farblose, an der Luft stark rauchende, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit vom Siedep. 159 –163° ist, die übrigens durch Wasser erst nach längerer Zeit vollständig zerlegt wird. Von rauchender Salpetersäure, sowie von rauchender Schwefelsäure wird der Silicoheptylwasserstoff energisch angegriffen und theilweise in Silicoheptyloxyd, $Si_2(C_2H_5)_6O$, umgewandelt, welcher zwischen 228 und 232° siedet. Daneben entstehen noch Siliciumdiäthyloxyd, $SiC_4H_{10}O$, und Triäthylsilicol. (Ber. Chem. Ges. **5**. 565.)

J. Prianichnikow, Ueber das *Dimethylpseudopropylcarbinol*. (Ann. Chem. Pharm. **162**. 67.)

L. Henry, Ueber den *Propargylalkohol*, $C_3H_3—HO$. Er bildet sich durch Einwirkung von kaustischem Kali auf einfach gebromten Allylalkohol bei Gegenwart von Wasser. Er ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruche, der entfernt an den des Aethyl-Propargyläthers erinnert und ist in dieser Hinsicht vollständig verschieden vom Allylalkohol. Sein Geschmack ist ausserordentlich brennend auf der Zunge; er ist in Wasser löslich und bildet Streifen, indem er sich löst; er ist, wie die Alkohole im Allgemeinen, in alkalischen Lösungen, vornehmlich von kohlens. Kali, unlöslich. Spec. Gew. 0,9628 bei 21°; Siedep. 110—115° bei 762 Mmtr.; Dampfdichte 1,88 (ber. 1,93). Der Körper zeigt die charakteristischen Eigenschaften der Alkohole, der nicht gesättigten Verbindungen und endlich der Allylenverbindungen im Allgemeinen. Ebenso wie die Alkohole geht er leicht doppelte Umsetzung mit den negativen Chlorüren, Bromüren etc. ein; es wird daher nicht schwer sein, die vollständige Reihe der Aetherderivate dieses Körpers zu entwickeln. Wie die nicht gesättigten Verbindungen im Allgemeinen, ist er fähig, Additionsverbindungen zu bilden; er verbindet sich lebhaft mit Brom und bildet damit eine flüssige Verbindung, die, unlöslich und schwerer als Wasser, ohne Zweifel sein Dibromür, $(C_3H_3)Br_2—HO$, ist; er vereinigt sich leicht unter Wärmeentwicklung mit wässriger conc. Bromwasserstoffsäure, indem er einen einfach gebromten Allylalkohol, $(C_3H_4Br)HO$, regenerirt. Gleich den Allylverbindungen bildet er mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen zeisiggelben, mit ammoniakalischem salpeters. Silber einen weissen Niederschlag, Verbindungen, die, wie man weiss, äusserst charakteristisch sind. — Wenn das Allylen, C_3H_4, wie man allgemein annimmt, die Zusammensetzung $CH—C—CH_3$ und der Aethylpropargyläther die Zusammensetzung $CH—C—CH_2—(C_2H_5O)$ hat, so ist der Propargylalkohol $C_3H_3(HO)$ primär und entspricht der Formel $CH—C—CH_2(HO)$. Wie sich der Körper unter dem Einflusse oxydirender Agentien verhält, hat Vf. bis jetzt noch nicht untersuchen können. (Ber. Chem. Ges. **5**. 569.)

A. Kekulé und **Th. Zincke**, Ueber das sogen. *Chloraceten und die polymeren Modificationen des Aldehyds*. (Ann. Chem. Pharm. **162**. 125; C.-Bl. 1870. 161 u. 418.)

A. Popoff, Die *Oxydation der Ketone* als Mittel zur Bestimmung *der Constitution der fetten Säuren und der Alkohole*. (Ann. Chem. Pharm. **162**. 151; C.-Bl. 1872. 225.)

J. v. Liebig, Zur Geschichte der Entdeckung des *Chloroforms*. (Ann. Chem. Pharm. **162**. 161.)

Schützenberger theilt mit, dass er mit einem seiner Schüler durch *Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Metazinnoxyd* eine krystallisirende Diacetylverbindung, $SnSO_3(C_2H_3O_2)_2$, erhalten hat, welche sehr unbeständig ist und schon durch Aether zersetzt wird, indem eine amorphe Substanz von der Zusammensetzung $SnO_2(C_2H_3O_2)OH$ entsteht. (Ber. Chem. Ges. **5**. 535.)

Ch. Girard und **G. Vogt**, Darstellung *secundärer Monamine* der aromatischen Reihe durch Einwirkung der einen Basis auf das Chlorhydrat, der anderen bei 280° (Forts. zu C.-Bl. 1871. 612). *Phenylnaphtylamin*, $C_6H_5,C_{10}H_7,NH$. Krystallisirt und schmilzt bei 57 bis 58°. Siedet bei 225—226° bei 15 Mmtr. Druck. Schwefelsäure, welche eine Spur Salpeters. enthält, färbt die Base zuerst grün, später blau. *Tolylnaphtylamin*, $C_7H_7,C_{10}H_7,NH$. Krystallisirt und schmilzt bei 78—79°. Siedet bei 236° unter 15 Mmtr. Druck. *Xylylnaphtylamin*, $C_8H_9,C_{10}H_7,NH$. Dicke Flüssigkeit, welche bei 243—245° bei 20 Mmtr. Druck siedet. *Dinaphtylamin*, $(C_{10}H_7)_2NH$. Bildet Krystalle von quadratischem Habitus, welche bei 113° schmelzen. Siedet bei 310° unter 15 Mmtr. Druck. *Phenyltolylamin*, C_6H_5,C_7H_7,NH. Siedet bei 177° unter 15 Mmtr. Druck. *Phenylxylylamin*, C_6H_5,C_8H_9,NH. Schmilzt bei 52,5°. Siedet bei 278—282° unter 485 Mmtr. u. bei 173° unter 15 Mmtr. Druck. *Tolylxylidin*, C_7H_7,C_8H_9,NH. Schmilzt bei 78°. Siedet bei 298—302° unter 487 und bei 194° unter 15 Mmtr. Druck. *Dixylidin*, $(C_8H_9)_2NH$. Diese Base scheint ein Gemenge von zwei isomeren zu sein, von

denen die eine bei 162° schmilzt und die andere flüssig ist. Siedet bei 315° unter 485 Mmtr. bei 205° unter 15 Mmtr. Druck. (Ber. Chem. Ges. **5**. 588.)

A. W. Hofmann und **A. Geyger**, Ueber einige *von den aromatischen Azodiaminen abstammende Farbstoffe* (Forts. von C.-Bl. 1872. 453.) II. *Safranin*. Dieser im Handel als Ersatzmittel für den Safflor vorkommende Farbstoff (C.-Bl. 1871. 237) ist das Chlorhydrat einer färbenden Base. Durch Extraction des Handelsproductes mit Wasser lässt es sich trennen, erleidet aber dabei leicht Zersetzung, da fortwährend Salzsäure austritt. Zur Darstellung des reinen *Chlorhydrates* setzten die Vff. daher zur siedenden Extractionsflüssigkeit Salzsäure. Die Analyse ergab Zahlen, aus denen sich zwei Formeln berechnen liessen: $C_{20}H_{21}N_4Cl$ und $C_{21}H_{21}N_4Cl$, von denen die Vff. indess der letzteren den Vorzug geben. Durch Behandeln mit Platinchlorid wurde ein Platindoppelsalz, $2(C_{21}H_{20}N_4HCl)PtCl_4$ erhalten. Die *freie Base* wurde aus dem Chlorhydrat durch Behandlung mit Silberoxyd abgeschieden und in Form einer tief gelbroth gefärbten Flüssigkeit erhalten, die bei 100° getrocknet einen schwachen, ins Grüne spielenden Metallglanz annimmt. Das freie Safranin löst sich leicht in Wasser und Alkohol und ist unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung liefert auf Zusatz von Salzsäure alsbald wieder das krystallisirte Chlorhydrat. Das *Nitrat des Safranins*, $C_{21}H_{21}N_5O_3$, wurde aus der freien Base durch Behandlung mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure dargestellt und bildet schöne rothbraune Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem reichlich, auch in kaltem Alkohol löslich sind. Das *Pikrat*, $C_{21}H_{20}N_4 . C_6H_2(NO_2)_3O$, bildet braunrothe Nadeln, welche in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich sind. Es wurden ferner noch dargestellt: Das Bromhydrat, Jodhydrat, Sulphat und Acetat des Safranins. — Sämmtliche Salze zeigen eine sehr charakteristische Reaction. Auf Zusatz von conc. Salzsäure und besser noch von Schwefelsäure zu den Lösungen derselben verwandelt sich die rothbraune Farbe der Flüssigkeit in eine schön violette, die mit der Vermehrung der Säure tiefblau wird, um alsdann in Dunkelgrün und schliesslich in Lichtgrün überzugehen. Beim langsamen Verdünnen der sauren Flüssigkeit mit Wasser beobachtet man diese Farbenerscheinungen in umgekehrter Reihenfolge.

Ueber die Darstellung des Safranins haben die Versuche der Vff. nur spärliche Ergebnisse geliefert. Bei der technischen Darstellung behandelt man die hochsiedenden Aniline mit salpetriger Säure und Arsensäure. Die Vff. haben festgestellt, dass man den Farbstoff weder aus reinem Anilin, noch aus starrem Toluidin, noch aus einer Mischung von reinem Anilin und starrem Toluidin, wohl aber aus reinem flüssigen Toluidin (Siedep. 198°) erhält. Das Safranin erscheint demnach unzweifelhaft als Toluidinderivat, entstehend nach:

$$3 C_7H_9N + HNO_2 = C_{21}H_{24}N_4 + 2 H_2O$$
$$C_{21}H_{24}N_4 - 2 HH = C_{21}H_{20}N_4.$$

Die Formel des Safranins zeigt einen Zusammenhang mit der des *Mauveïns*. Man könnte nämlich letzteres für phenylirtes Safranin halten, $C_{27}H_{24}N_4 = C_{21}H_{19}(C_6H_6)N_4$, doch scheint die Mauveïnformel noch nicht sicher festgestellt, da Perkin, der Entdecker des Mauveïns, in neuerer Zeit $C_{26}H_{24}N_4$ vorzieht. (Ber. Chem. Ges. **5**. 526.)

N. Menschutkin, Amide und Anilide der Bernsteinsäure, deren Eigenschaften und gegenseitige Beziehungen. (Ann. Chem. Pharm. **162**. 165; C.-Bl. 1872. 179.)

R. Pott, *Asparaginsäure*, *Oxydationsproduct des Conglutins* durch Einwirkung von übermangans. Kali. (J. prakt. Chem. [N. F.] **6**. 91; vergl. C.-Bl. 1872. 376.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

A. Ladenburg, Ueber die Natur der *in den Pflanzen vorkommenden Siliciumverbindungen*. Die Versuche des Vf. hatten zum Zweck, Aufschluss über die Frage zu erhalten, ob in den Pflanzen nicht vielleicht siliciumorganische Verbindungen (nicht Kiesels.) enthalten seien, welche erst bei der Verbrennung der Pflanzen zu Kieselsäure verbrennen würden. Es wurden indess keine entscheidenden Resultate erhalten. (Ber. Chem. Ges. **5**. 568.)

C. Binz, Studien über das *Chinin*. Verhalten des Chinins zur Brown'schen Molecularbewegung. Einfluss auf Sedimentär-Erscheinungen. Prüfung bei der sogen. Fermentthätigkeit verd. Mineralsäuren. Rückblicke auf früher besprochene Punkte. (N. Rep. Pharm. **21**. 407.)

E. Mylius, Chemische Untersuchung des *Mauerpfeffers (Sedum acre L.)*. Die Resultate sind kurz folgende: Ein Alkaloid in unbestimmter Menge, 4,42 p. c. Wachs und Chlorophyll, 2,20 p. c. in Aether lösliches Weichharz von saurer Natur, 12,80 p. c. Zucker (unkrystallisirbar, direct das Kupferoxyd zu Oxydul reducirend), 12,40 p. c. Rutin, saures Weichharz und äquivalente Mengen von Kalk, Magnesia und Kali, 30,56 p. c. Pflanzenschleim, Gummi und äpfelsaurer Kalk, 37,62 p. c. Cellulose und unlösliche Substanzen. (Arch. Pharm. **201**. 97.)

R. Kemper, Ueber *Kamala*. Vf. macht darauf aufmerksam, dass im Handel sehr ungleiche Sorten von Kamala vorkommen, welche sich namentlich durch sehr differirenden Aschengehalt unterscheiden. (Arch. Pharm. **201**. 118.)

Berthelot, Ueber *Thiercellulose* (sogen. *Tunicin*). Nach SCHAEFER ist die Substanz, welche BERTHELOT Tunicin genannt hat, identisch mit der Cellulose (C.-Bl. 1872. 210.) BERTHELOT will dieser Ansicht indess nicht beistimmen, sondern die früher von ihm ausgesprochene Verschiedenheit der beiden Substanzen aufrecht erhalten. (Ber. Chem. Ges. **5**. 587.)

Franz Soxhlet, Beiträge zur *physiologischen Chemie der Milch*. 1. Verhalten der phosphors. Alkalien zum Alkalialbuminat. 2. die Reaction der Milch und anderer thierischer Flüssigkeiten. 3. Die Fällung der Milch durch Lab. 4. Die Filtrirbarkeit des Caseïns durch Thonzellen. 5. Die Fällbarkeit der Milch durch kohlens. Natron. 6. Das Verhalten des Caseïns und des Albuminats gegen Alkalilauge. 7. Die Circumpolarisation des Caseïns und Kalialbuminats. (J. prakt. Chem. [N. F.] **6**. 1.)

J. Schreder, Ueber das *Sappanin*. Das im Handel vorkommende Extract des Sappanholzes (von Caesalpinia Sappan) giebt beim Schmelzen mit Natronhydrat reichlich Resorcin, eine gewisse Menge Brenzcatechin und ausserdem eine Substanz, welche Vf. vorläufig Sappanin nennt. Dasselbe bildet farblose Krystalle, welche sich indess selbst in gut verschlossenen Gefässen allmälig etwas färben. Es hat keinen sehr ausgesprochenen chemischen Charakter. Es ist neutral und giebt wenig charakteristische Verbindungen. Es löst sich mit Leichtigkeit in Aether, Alkohol und siedendem Wasser. Es ist unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Seine Erkennung erleichtern zwei charakteristische Farbenreactionen. Eisenchloridlösung färbt die wässrige Lösung dunkel kirschroth und unterchlorigs. Alkalien dunkel grasgrün. Die letztere Färbung geht aber sehr schnell ins Bräunliche über. Beide Färbungen sind ausserordentlich intensiv und weisen noch die kleinsten Spuren nach. Auch Bromwasser ist ein empfindliches Reagens auf eine Sappaninlösung. Die Flüssigkeit wird sofort braunroth, und noch einem weiteren Bromzusatz scheiden sich braunschwarze, harzig zusammenbackende Flocken aus. Bleizuckerlösung fällt eine Sappaninlösung gelblich weiss. Der Niederschlag färbt und zersetzt sich, von der Flüssigkeit getrennt, beim Trocknen. Eine ammoniakalische Silberlösung und eine Fehling'sche Kupferlösung werden beim Erwärmen reducirt. Das Sappanin hat einen unbedeutenden, schwach adstringirenden Geschmack. Auf Platin erhitzt wird es zuerst in Folge des Verlustes an Krystallwasser matt, schmilzt dann, und verbrennt mit leuchtender Flamme ohne kohligen Rückstand. Die Formel ist $C_{12}H_{10}O_4 + 2H_2O$. Von Salpetersäure wird es stürmisch zersetzt und dabei Styphnins. gebildet; gegen nascirenden Wasserstoff verhält es sich gänzlich indifferent. Von Acetylchlorid dagegen wird es lebhaft angegriffen und in *Acetyl-Sappanin*, welches farblose, kleine, glasglänzende in Wasser kaum lösliche Prismen bildet, umgewandelt. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Zusammensetzung $C_{12}H_6(C_2H_3O)_4O_4$ übereinstimmen, und demnach würde dem Sappanin selbst die Formel $C_{12}H_6(HO)_4$ zukommen. Die Entstehung von Styphnins. aus dem Sappanin scheint dafür zu sprechen, dass letzteres ein Abkömmling des Resorcins ist: $2(C_6H_6O_2) - H_2 = C_{12}H_{10}O_4$ und es ist möglich, dass es sich zu demselben so verhält, wie das Diphenyl zum Benzol: Diphenyl $(C_6H_5)_2$, Sappanin $[C_6H_3(OH)_2]_2$. (Ber. Chem. Ges. **5**. 572.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Th. Petersen, *Guadalcazarit*, ein neues Mineral. Vf. hatte von SANDBERGER ein eigenthümliches Quecksilbererz erhalten, welches sich zu Guadalcazar in Mexico, wo bekanntlich viel Zinnober vorkommt, mit Quarz und Baryt gefunden hat. Er giebt demselben obigen Namen und beschreibt es folgendermaassen: Das Mineral ist derb, kryptokrystallinisch. eisenschwarz mit etwas bläulichem Stich, auch in dünnen Blättchen undurchsichtig, von fettartigem Metallglanz, uneben muscheligem Bruch und schwarzem Strich, ziemlich spröde und so weich, dass es leicht zu einem grauschwarzen Pulver verrieben werden kann. Auf der Kohle vor dem Löthrohre giebt es nach anfänglich ziemlich starkem Decrepitiren Quecksilberrauch und Selengeruch; bei fortgesetztem Blasen bleibt gelblichweisses Zinkoxyd, bei nicht zu scharfem Erhitzen hie und da mit Regenbogenfarben umlaufen und deutliche Cadmiumreaction zeigend. Beim Erhitzen im offenen Glasröhrchen wird ein graues bis schwarzes Sublimat von Quecksilber, Schwefel- und Selenquecksilber erhalten, auch schweflige Säure wahrgenommen; schliesslich bleibt gelbliches Zinkoxyd. Königswasser bewirkt unter Abscheidung von wenig Schwefel leichte Auflösung. Das sp. Gew. beträgt im Mittel zweier übereinstimmender Versuche 7,15 bei 15°, die Härte 2. Hie und da findet sich an den Stücken ein Anflug von Zinnober. Die Zusammensetzung des neuen Minerals ist $6HgS + ZnS$, wobei etwas Schwefel durch Selen und ein kleiner Theil Zink durch Cadmium vertreten ist. (J. prakt. Chem. [N. F.] **6**. 80.)

G. vom Rath, Ueber einen *merkwürdigen Lavablock*, ausgeschleudert vom Vesuv bei der grossen Eruption im April 1872. (Pogg. Ann. **146**. 562.)

R. Fresenius, Chemische Untersuchungen der *Mineralquellen zu Bad Ems*. Die letzte Untersuchung des Kränchens, Fürstenbrunnens, Kesselbrunnens und der neuen Badequelle

zu Bad Ems rührt aus dem Jahre 1851 her. Vf. berichtet nun über neuere Untersuchungen derselben Quellen und giebt schliesslich folgende tabellarische Zusammenstellung:

1000 Gewichtstheile Wasser enthalten folgende Hauptbestandtheile in wasserfreiem Zustande:

	Kränchen		Fürstenbrunnen		Kesselbrunnen		Neue Badequelle	
	April 1851	Juni 1871	April 1851	Juni 1871	April 1851	Juni 1871	April 1851	Juni 1871
a	1,36507	1,39881	1,43551	1,43952	1,39818	1,40635	1,47850	1,45094
b	0,15594	0,15276	0,16060	0,15071	0,16393	0,15250	0,16194	0,15308
c	0,12926	0,13583	0,13189	0,13490	0,12333	0,11975	0,13918	0,13804
d	0,00157	0,00144	0,00192	0,00138	0,00263	0,00236	0,00225	0,00289
e	0,92241	0,98313	0,98320	1,01103	1,01179	1,03131	0,94664	0,92715
f	0,04279	0,03677	0,03925	0,04851	0,05122	0,04369	0,05684	0,04415
g	0,04945	0,04974	0,04919	0,04995	0,04750	0,04854	0,04927	0,04747
h	2,68565	2,79826	2,82299	2,86240	2,80148	2,83240	2,85150	2,81760
i	0,70314	0,72097	0,73589	0,73783	0,71769	0,71915	0,75833	0,74784
k	1,08398	1,03997	0,90202	1,02954	0,88394	0,93017	0,79283	0,74626

a = Kohlens. Natron, b = Kohlens. Kalk (mit kohlens. Strontian und Baryt), c = Kohlens. Magnesia, d = Kohlens. Eisenoxydul, e = Chlornatrium, f = Schwefels. Kali, g = Kieselsäure, h = Summe der festen Bestandtheile, i = Halbgebundene Kohlensäure, k = Völlig freie Kohlensäure.

Aus diesen Vergleichungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Der Gesammtcharakter der untersuchten Emser Thermen hat sich seit 20 Jahren in keiner Weise geändert. 2. Das Krächen, der Fürstenbrunnen und der Kesselbrunnen haben an festen Bestandtheilen etwas zugenommen, die neue Badequelle dagegen um ein Geringes abgenommen. 3. Das kohlens. Natron und das Chlornatrium haben im Kränchen, Fürstenbrunnen und Kesselbrunnen etwas zugenommen, bei der neuen Badequelle um ein Geringes abgenommen. 4. Der kohlensaure Kalk hat in allen vier Quellen sehr erkennbar abgenommen. 5. Die kohlensaure Magnesia hat beim Kränchen und Fürstenbrunnen sehr erkennbar zugenommen, bei der Badequelle ist sie fast gleichgeblieben, bei dem Kesselbrunnen hat sie etwas abgenommen. 6. Das kohlensaure Eisenoxydul hat bei dem Kränchen, Fürstenbrunnen und Kesselbrunnen etwas abgenommen, bei der neuen Badequelle etwas zugenommen. 7. Das schwefelsaure Kali hat im Kränchen, Kesselbrunnen und der neuen Badequelle etwas abgenommen, im Fürstenbrunnen dagegen etwas zugenommen. 8. Die Kieselsäure ist im Kränchen gleichgeblieben, im Fürstenbrunnen dagegen hat sie etwas zugenommen, in der neuen Badequelle etwas abgenommen. 9. Die halbgebundene Kohlens. ist im Fürstenbrunnen und Kesselbrunnen sich gleich geblieben, im Kränchen hat sie etwas zugenommen, in der neuen Badequelle um ein Geringes abgenommen. 10. Die völlig freie Kohlens. hat beim Kränchen und der neuen Badequelle etwas abgenommen, beim Fürstenbrunnen und Kesselbrunnen zugenommen. 11. Nach diesem Allem erscheint die in verschiedenen Blättern verbreitete Nachricht, die Kränchenquelle sei versiegt und durch eine andere Quelle substituirt worden, als eine durchaus unbegründete und nichtige. 12. Schliesslich hält es der Vf. für geboten, noch besonders auf den Fürstenbrunnen aufmerksam zu machen. Diese Quelle steht in allen Beziehungen dem Kränchen überaus nahe, so übertrifft dasselbe und ebenso den Kesselbrunnen im Gehalte an doppelt-kohlensaurem Natron, steht im Kochsalzgehalte und im Gehalte an freier Kohlens. zwischen beiden Quellen und verdient sonach unzweifelhaft eine weit grössere Beachtung, als der Quelle — wohl nur in Folge ihrer weniger in die Augen fallenden Fassung — bisher geschenkt worden ist.

Im Grossen und Ganzen giebt die geringe Abweichung in den vor 20 Jahren und jetzt erhaltenen Zahlen Zeugniss von der Grossartigkeit der Zersetzungs- und Auslaugungsprocesse in der Tiefe, denen die Emser Thermen ihre Entstehung verdanken und gestattet den Schluss, dass die Emser Thermen noch auf unbegrenzte Zeiträume in gleicher Kraft fliessen und die leidende Menschheit erquicken werden. (J. prakt. Chem. [N. F.] **6.** 53.)

7. Analytische Chemie.

Fr. Mohr, Eine *technische Salpetersäure-Bestimmung* betreffend. Eine von Hager empfohlene Methode zur Salpetersäurebestimmung besteht darin, dass man die salpeter-

sauren Salze durch Glühen mit reiner Kleesäure in kohlensaure überführt und dann alkalimetrisch misst. Dabei soll die Gegenwart von Chlormetallen das Resultat nicht stören. Letzteres ist jedoch nach dem Vf. nicht richtig. (Z. anal. Chem. **11**. 167.)

John Parry, Ueber die *Bestimmung des Kohlenstoffes im Roheisen, Stabeisen und Stahl*, durch Verbrennung desselben mit Kupferoxyd im Vacuum der Sprengel'schen Luftpumpe. Das Metall wurde in einer Lösung von schwefels. Kupferoxyd digerirt, dann der aus einem Gemenge des Kohlenstoffes mit gefälltem Kupfer bestehende Rückstand durch Asbest filtrirt und ausgewaschen. Der getrocknete Rückstand wurde mit etwa 50 Grm. reinem Kupferoxyd vermengt, in ein an einem Ende verschlossenes, am anderen Ende ausgezogenes Verbrennungsrohr gefüllt, und das ausgezogene Ende mittels eines Wasserverschlusses mit einer Sprengel'schen Luftpumpe in Verbindung gesetzt. Nachdem zunächst ein Vacuum hergestellt worden, wurde das Rohr so lange zum Rothglühen erhitzt, bis die Gasentwickelung aufhörte. Das Gas wurde in einem genau calibrirten Messrohre aufgefangen und mit den erforderlichen Correctionen für Temperatur, Luftdruck und Feuchtigkeit gemessen. Die Menge des Kohlenstoffes wurde aus der gemessenen Anzahl von Cubikcentimetern Kohlensäuregas berechnet. Die Resultate waren sehr genau. (Chem. N. **25**. 301.)

O. Follenius, Beiträge zur *Titrirung des Eisenchlorürs mit Chamäleon*. Nach R. Finkener (Rose's Handbuch der anal. Chemie 6. Aufl. **2**. 926) soll der nachtheilige Einfluss von Salzs. bei Titrirungen von Eisenoxydulsalzen mit Chamäleonlösung vollkommen durch Zusatz von Flusss. und schwefels. Kali vernichtet werden können. Nach Versuchen, welche Vf. zur Erörterung dieses Gegenstandes angestellt hat, ist jedoch die Gegenwart der genannten Verbindungen ohne allen Einfluss. (Zeitschr. anal. Chem. **11**. 177.)

O. Follenius, Beiträge zur *maassanalytischen Bestimmung des Urans*. Benutzt man zur Titrirung des Urans nach Belohoubek's Vorschlage Chamäleonlösung, so ist der Einfluss der Salzs. in gleicher Weise störend wie bei Eisenoxydulsalzen. Vollkommen befriedigend jedoch werden die Resultate, auch bei Anwesenheit von mehr Salzs., ganz wenn man, wie bei der Titrirung Salzs. enthaltender Eisenoxydullösungen, etwa 50 C.-C. der Salzs. enthaltenden Uranoxydullösung bei Gegenwart einer grösseren Wassermenge mit Chamäleon titrirt, und dies so lange wiederholt, bis die verbrauchte Chamäleonmenge constant bleibt. (Zeitschr. anal. Chem. **11**. 179.)

H. Hager, Methode zur raschen *Prüfung des Bittermandelöls*. (Pharm. C.-H. **12**. 83.; Z. anal. Chem. **11**. 228.)

H. Hager, Neue Methode zur *Bestimmung der absorbirten Kalkerde in der Knochenkohle*. (Pharm. C.-H. **12**. 169; Z. anal. Chem. **11**. 223.)

Salkowsky, Ueber die *Bestimmung der Harnsäure*. (Z. anal. Chem. **11**. 234; vgl. C.-Bl. Schwanert 1872. 379 und Salkowsky 426.)

Ed. Donath, Ueber die Untersuchung des *Bienenwachses auf seine Verfälschungen*. (Pol. J. **205**. 131.)

Helwig, Zur *Erkennung der Blutflecken*. Vf. bemerkt in Bezug auf die Mittheilungen von J. van Geuns und J. W. Gunning (C.-Bl. 1871. 37), dass seine Versuche das Gegentheil von dem an jenem Orte Behaupteten erwiesen haben. Die genannten Chemiker sagen nämlich aus, dass eine Lösung von Jodkalium sich zwar zum Ausziehen von Blutfarbstoff, aber nicht zur Darstellung von Häminkrystallen eigne. Vf. hatte ein vor 16 Jahren mit Blut getränktes Stück Leinwand zum Zwecke einer spektroskopischen Untersuchung mit Jodkaliumlösung behandelt. Von der gewonnenen Flüssigkeit wurde ein einziger Tropfen mit Erfolg zur Darstellung der Häminkrystalle benutzt. Dagegen ergab die übrige mindestens 40 C.-C. betragende Lösung vor dem Spectralapparate ein absolut negatives Resultat. (Zeitschr. anal. Chem. **11**. 244.)

8. Technische Chemie.

R. Hasenclever, Ueber *Concentration von Schwefelsäure*. (Ber. Chem. Ges. **5**. 502.)

Alex. Müller, Ueber die *salzsaure Thonerde* des Handels. *Chloralum*, eine dünne Flüssigkeit von hell ölgelber Farbe, enthielt 16,0 p. c. Chloraluminium, 1,7 Chlorcalcium, 0,1 schwefels. Alkalien, 1,2 Salzs. und 80,9 Wasser. *Chloralumpowder*, eine weisse, lockere, chlorkalkähnliche, aber geruchlose Masse: 13,4 p. c. Chloraluminium, 4,1 schwefels. Thonerde, 9,1 schwefels. Kalk, 14,1 schwefels. Natron, 15,5 in Salzsäure lösliche Thonerde, 13,5 Kaolin, 9,4 Kieselsäure, 20,9 Wasser. — Vf. hält beide Präparate für Nebenproducte der Sodaindustrie, erzeugt zur Verwerthung der Salzs. (Ber. Chem. Ges. **5**. 519.)

C. Stahlschmidt, Ueber die Zusammensetzung der Laugen, welche behufs der *Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen* durch Oxydation und Auslaugen derselben erhalten werden. (Pol. J. **205**. 229.)

H. Deacon, Ueber eine neue Methode der *Chlorbereitung*. (Ann. Chem. Pharm. **162**. 343; C.-Bl. 1870. 723.)

Millot, Ueber die *Superphosphate*, besonders über die aus französischen Koprolithen dargestellten. Die Menge löslicher Phosphors. der Superphosphate nimmt mit der Zeit

ab, und bei gewissen Sorten ist diese Abnahme sehr bedeutend. Vf. erklärt diese Thatsache 1. durch die unvollkommene Zerkleinerung des Materials; im Innern der kleinen Stücke bleibt Triphosphat und Calciumcarbonat unzersetzt, und die aussen gebildete Phosphors. wirkt später langsam darauf ein, wodurch ein Theil der Säure von Neuem unlöslich wird; 2. durch den allmäligen Uebergang des in den Superphosphaten enthaltenen Eisenoxyduls in Eisenoxyd, welches eine grössere Menge Säure bindet. Die sogen. Superphosphate geben an Wasser keinen sauren phosphors. Kalk ab, sondern freie Phosphors. und etwas schwefels. Kalk. Der unlösliche Rückstand enthält die Phosphors. in der Form von Dicalciumphosphat. Der Name Superphosphat ist daher vollständig ungerechtfertigt, da diese Producte keinen sauren phosphors. Kalk enthalten. Um letzteren aus dem Triphosphat darzustellen, muss man verd. Schwefels. anwenden und nicht concentrirte, wie es in der Industrie geschieht. (Ber. Chem. Ges. **5**. 588.)

Carl Bichof, *Pyrometrische Bestimmung englischer Dinas-Fabricate*, sowie des als Rohmaterial verwendeten *Dinas-Sandsteines*. Die Resultate des Vf's. sprechen dafür, dass man in England resp. Schottland bei Anfertigung der Dinasziegel aus dem wenig kalk- wie wenig eisenhaltigen Rohmaterial, einerseits Kalk zusetzt (wie auch Percy angiebt), bald aber auch, wie die Bezeichnung des Fabricanten schon ausspricht, den Kalk nicht anwendet, und dafür wohl Eisen substituirt. Unter den Fabricaten und Materialien ist demnach der weisse Dinasstein von der hervorragendsten Schwerschmelzbarkeit, fast gleich derjenigen des Rohmateriales; entschieden tiefer stellt sich die des rothen, mehr eisenhaltigen, und noch geringer die des Cämentes. Die schon länger anerkannte und bewährte Güte der englischen Dinassteine erster Qualität hat zunächst ihren Grund in dem so äusserst strengflüssigen und verhältnissmässig so reinen Material, wie die vorliegenden Handstücke zeigen, wozu, was anzuerkennen, eine Bearbeitungsweise kommt, welche als vollendet zu bezeichnen ist. Hinsichtlich gleichzeitiger Erfüllung der beiden Bedingungen: grösste Schwerschmelzbarkeit der Gesammtmasse und äussere, mechanische Festigkeit, sowohl der Steine als solcher, wie auch in ihrem Verhalten im Feuer, stehen, soweit bei uns dieser Industriezweig in fabrikmässigem Betriebe und im Handel bekannt ist, noch immer bis jetzt die besten englischen den besten deutschen Dinas-Fabricaten als Muster voran. (Pol. J. **205**. 120.)

C. Balling, Ueber *Steinkohlen-Vercoakung*. (Pol. C.-Bl. **26**. 523.)

F. Ilgen, Ueber die *Lignit-Vercoakung* zu Erpolzheim und Verwendung der Lignitcoakes. (Pol. C.-Bl. **26**. 541.)

T. Egleston, Vergleichung der Dimensionen *amerikanischer Hohöfen*. (B.- und Hüttenm.-Ztg. **31**. 281.)

Fischbach, Die *automatische Erzaufbereitung*. (B.- u. Hüttenm.-Z. **31**. 289.)

E. R., Studien über die gegenwärtige *Stahlmanipulation*. Fortsetzung. (B.- und Hüttenm.-Z. **31**. 284. 291; C.-Bl. 1872. 473.)

Lenok Smith, Der *Bessemerprocess* in den Vereinigten Staaten. (B.- u. Hüttenm.-Z. **31**. 297.)

Ueber krystallisirtes und flüssiges Bromtoluol aus Toluol und ihre Unterscheidung durch Sulphotoluole,

von

H. Hübner u. G. Retschy.

Es ist schon früher (C.-Bl. 1870. 547 u. 1871. 627) wiederholt darauf hingewiesen worden, dass man unabhängig von der geistreichen Theorie der Benzolverbindungen von Kekulé, folgende Hauptschlüsse aus den Beobachtungen über Benzolabkömmlinge ableiten kann. Zunächst ist durch viele sorgfältige Beobachtungen und durch einige besondere Versuche (Hübner u. Alsberg, Ann. d. Chem. u. Pharm. 156. 308.) für das Benzol, den Ausgangspunkt der aromatischen Reihe, festgestellt worden, dass die 6 Wasserstoffatome des Benzols als vollständig gleichartig gestellt betrachtet werden müssen und ferner ist, ebenfalls durch noch zahlreichere Versuche ermittelt worden, dass wenn eine dieser gleichartigen Stellen ausgezeichnet wird, zu dieser nun nicht mehr fünf, sondern nur noch drei bemerkbar verschiedene Stellungen eines zweiten für Wasserstoff eintretenden Bestandtheiles vorhanden sind, daraus folgt, dass von jenen fünf Stellen je zwei gleichartig sind und nur eine als einzig in ihrer Art vorhanden ist. Hat nun, um auf den hier zu behandelnden Fall zu kommen,

im Bromtoluol (Methylbrombenzol) das Brom die in ihrer Art einzige Stelle zum Methyl (CH_3) eingenommen, so sind von den noch übrigen vier Wasserstoffstellen nur noch zweimal je zwei gleiche Stellen vorhanden, es können demnach Wasserstoff vertretende Bestandtheile nur noch zwei bemerkbar verschiedene Lagen in der Verbindung einnehmen. Führen wir daher zum Brom und Methyl noch die Sulphurylgruppe in das Methylbrombenzol ein, so dürfen in diesem Falle nur zwei isomere Methylbromsulphobenzole entstehen. Wie bekannt wird dem krystallisirten Bromtoluol die hier angeführte Stellung des Broms zum Methyl zugesprochen. Der erste Theil dieser Abhandlung wird nun in der angegebenen Weise diese Behauptung zu prüfen suchen.

Den gleichen Gedankengang verfolgend ist diese Untersuchung zuerst von Hübner u. Post (C.-Bl. 1870. 548) unternommen worden. Post musste sich aber mit geringen Mengen von krystallisirtem Bromtoluol begnügen, er konnte diese daher nicht vollständig reinigen und musste die Verbesserung daraus entspringender Fehler seinen Nachfolgern überlassen. Diese Versuche sind also eine Nacharbeitung der Post'schen Barytsalz-Reihen mit reinem Parabromtoluol, man wird aus ihnen ersehen, dass die hier erhaltenen Salze von den von Post dargestellten oftmals sehr verschieden sind. Auch die Vff. haben anfänglich wie Post geglaubt, 3 isomere Bromsulphotoluole auf diese Art erhalten zu haben, allein sie wurden, wie es sich zeigen wird, durch das eigenthümliche Verhalten eines Barytsalzes getäuscht. Bei genauer Erforschung zeigte es sich, dass nur 2 Bromsulphotoluole entstehen.

Man könnte daher diese Versuche als unmittelbaren Beweis für die einzig in ihrer Art vorkommende Para- oder 1 : 4-Stellung des Broms zum Methyl in diesem Bromtoluol ansehen; besonders wenn man die Vermuthung zu Hülfe nimmt, dass das Brom und das Methyl den Austausch der 4 unvertretenen Wasserstoffatome gegen negative Bestandtheile aus verschiedenen Ursachen ziemlich gleich stark begünstigen. Die Beweiskraft dieser Versuche wird aber durch folgende Umstände beeinträchtigt. Zunächst müssen die eben angeführten Annahmen hinzugezogen werden, die nicht auf gut begründeten Beobachtungen beruhen, denn in einem anderen Bromtoluol sind die 4 Wasserstoffatome nicht gleich leicht vertretbar. Daher werden mit den drei möglichen Bromtoluolen und rauchender Schwefels. nicht alle möglichen Bromsulphotoluole erzeugt. Man kann dies am besten beim flüssigen Bromtoluol beobachten; dasselbe müsste, wenn das krystallisirte Bromtoluol die Paraverbindung ist, als Ortho- (1 : 2) oder Meta- (1 : 3) verbindung 4 Bromsulphotoluole geben und doch konnte nur ein Bromsulphotoluol aus ihm gebildet werden. Es könnte also ein gleicher Umstand auch beim krystallisirten Bromtoluol das Entstehen von mehr als zwei Bromsulphotoluolen verhindert haben. Daher ist also nicht mit Sicherheit zu sagen, ob das Bromtoluol, aus dem 2 Bromsulphotoluole entstehen, die Paraverbindung ist, man kann nur unabhängig von Annahmen behaupten, dass da, wo 3 oder mehr Bromsulphotoluole unter den gegebenen Verhältnissen entstehen, keine Paraverbindung zu Grunde liegen kann.

Vielleicht gelingt es bei den Phenolen, wie Vff. versuchen wollen, den Beweis in dieser Art auszuführen.

Die weiteren hier aufgeführten Versuche bewecken, das flüssige Bromtoluol so rein als möglich darzustellen und zu untersuchen. Beim Einführen der Sulphogruppe in dasselbe entsteht nur eine Säure, wie gesagt. Die Salze derselben sind völlig verschieden von denjenigen der aus dem krystallisirten Bromtoluol abgeleiteten Säuren, indessen identisch mit den Salzen von Fr. C. G. Müller (C.-Bl. 1870. 660). Dieser Umstand wird zur Genüge beweisen, dass ein flüssiges, dem krystallisirten isomeres Bromtoluol vorhanden ist. Da nur eine Sulphosäure aus demselben gewonnen wurde, so scheint dies darauf hinzuführen, dass eine Wasserstoffstelle dieses gebromten Kohlenwasserstoffes für den Eintritt der Sulphogruppe begünstigt ist.

Zur Vervollständigung des im Eingang angeführten Beweises bedurfte es noch des Nachweises, dass in allen diesen Bromtoluolsulphosäuren das Bromatom im Benzol und nicht in der Methylgruppe steht. Die Vff. haben diesen Beweis dadurch zu führen gesucht, indem sie zeigten, dass bei Oxydation des Methyls im Bromtoluol das Brom nicht austritt, also nicht im Methyl stand. Dies Verfahren wurde zunächst erfolgreich bei der β-Bromtoluolsulphosäure aus flüssigem Bromtoluol durchgeprüft.

Endlich wurde gezeigt, dass die Wärme bis zu 190° C. die Umwandlung des Parabromsulphotoluols in isomere Bromsulphotoluole nicht bewirken kann.

I. Das benutzte, ganz reine krystallisirte Parabromtoluol wurde in folgender Art dargestellt. Eine grössere Menge von ganz festem farblosen Bromtoluol wurde in Alkohol gelöst und die bei Abkühlung auskrystallisirte und theilweise ausgefallene, farblose, prachtvoll krystallisirte Masse von der Lauge getrennt, 15 Stunden zwischen Papier gepresst, diese fast ganz trockne Masse wieder in Alkohol gelöst und dies Verfahren dreimal wiederholt. Das krystallisirte Bromtoluol siedet, wenn der ganze Quecksilberfaden im Dampfe ist, das Quecksilbergefäss nicht in die Flüssigkeit taucht und die Steigröhre des Destillirkolbens ungefähr 0,013 Mtr. weit ist, bei 185°,2 C. Als die Steigröhre etwas enger gewählt wurde, fiel der Siedep. um 1° C. Die destillirte Masse wurde in drei Theilen aufgefangen, alle drei Theile zeigten den Schmelzp. 28—29° (28°,5). In der erstarrenden Schmelze des krystallisirenden Bromtoluols bleibt das Thermometer genau bei 28° stehen. Die schöne, farblose Krystallmasse des Bromtoluols ist so dicht, dass bei geringer Erwärmung des Gefässes, in welchem sie sich befindet (z. B. durch Umfassen mit der Hand) ein sehr vernehmbares Krachen erfolgt und sich lange Sprünge in der Masse bilden. Das krystallisirte Bromtoluol scheint im flüssigen Zustande viel Luft aufnehmen zu können, da sich beim Erstarren desselben, auch wenn es lange und hoch erhitzt worden war, in der Flüssigkeit eine grosse Anzahl Luftblasen* zeigten. Die Säure aus dem festen Bromtoluol schmolz bei 245° C.

Bromsulphotoluole aus krystallisirtem Para-Bromtoluol. Das reinste dreimal umkrystallisirte Bromtoluol wurde in rauchender Schwefelsäure (3—4 Vol.) unter Umschütteln und unter Erwärmung auf höchstens 80° gelöst. Die gebildete Sulphosäure wurde mit der genügenden Menge Wasser verdünnt, mit reinem kohlens. Barium gesättigt und eingedampft. Man erhält so zwei isomere Bariumsalze.

Nach langem und mühsamem Untersuchen haben die Vff. sich davon überzeugt, dass das von Post und Hübner beschriebene wasserfreie *α-Parabromsulphotoluolbarium* nicht aus reinem krystallisirten Bromtoluol entsteht. Ein Salz von dem Aussehen des wasserfreien α-Salzes tritt nur bei Verwendung von nicht ganz reinem krystallisirten Bromtoluol auf. Die Unterscheidung der Bariumsalze wird dadurch sehr erschwert, dass das β-Salz in zwei sehr verschiedenen Gestalten von ganz gleicher Zusammensetzung auftreten kann, je nachdem es sehr langsam oder schnell sich abscheidet. Das β-Salz verliert ferner sein Krystallwasser erst bei sehr hohen Wärmegraden. Aus diesen Gründen glaubten Hübner u. Post ein drittes Bromsulphotoluolbarium aufgefunden zu haben.

1. α-Reihe (früher γ-Reihe genannt). a. *α-Parabromsulphotoluol-Barium*, $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2O)_2Ba + 7H_2O$. Im Allgemeinen können die von Post gemachten Angaben über dieses Salz bestätigt werden. Das Salz bildet stets schöne, lange, wohl ausgebildete, derbe Nadeln. Doch werden die Krystalle, der Mutterlauge entnommen, nicht undurchsichtig, wie angegeben worden ist. Die Krystalle bleiben im Sonnenlichte durchsichtig.

b. *α-Parabromsulphotoluol-Blei*, $(C_6H_3.CH_3Br.SO_2O)_2Pb + 3H_2O$. Durch Kochen der aus dem Bariumsalze gewonnenen, vom ausgefällten $BaSO_4$ abfiltrirten, in H_2O gelösten reinen Säure mit reinem $PbCO_3$ wurde das Bleisalz dargestellt. Die Lösung dieses Salzes muss stark eingeengt werden, bevor sie Neigung zur Krystallisation zeigt. Die Anfangs in langen spiessigen Nadeln ausgeschiedenen Krystalle wiederholt umkrystallisirt, geben beim langsamen Verdunsten der stark eingeengten Lösung sehr schön ausgebildete Krystalle. Diese bilden hellgelb gefärbte, ziemlich derbe, rhombische Täfelchen, welche sich gliedartig an einander reihen und die Mutterlauge nach allen Richtungen durchwachsen. Diese Krystalle zeigten selbst beim längeren Liegen über Schwefelsäure einen unveränderten Glanz ihrer Krystallflächen.

c. *α-Parabromsulphotoluol-Strontium*, $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2O)_2Sr + 7H_2O$. Wie das vorhergehende Salz dargestellt, bildet es kleine Krystalle, die aus zwei vierseitigen, nicht regulären Pyramiden bestehen und ziemlich hart und derb sind.

α-Parabromtoluolsulphamid, $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2NH_2)$. Um diese Verbindung zu erhalten, wurde zunächst das flüssige Sulphochlorid, $C_6H_3.CH_3.Br.SO_2Cl$, aus der ganz trocknen freien Säure und Phosphorchlorid dargestellt. Dem gebildeten flüssigen Sulphochlorid nebst dem Phosphoroxychlorid wurde dann festes kohlensaures Ammon in kleinen Stücken und hierauf eine conc. Lösung von kaustischem Ammoniak in Wasser hinzugefügt. Aus dieser wässrigen Lösung erhält man nach 12 Std. das Sulphamid in prachtvoll ausgebildeten Krystallen. Die einzelnen Krystallgruppen zeigen ganz das Aussehen eines federförmig getheilten Palmblattes. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser

---

*Diese Gebilde schienen keine luftleeren Räume zu sein, die sich erst später mit Luft erfüllen.

bildet das Sulphamid völlig farblose, fast zollange, zarte, seideglänzende Nadeln. Diese Verbindung ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, desgleichen leicht löslich in Alkohol und Aether. Der Schmelzpunkt lag nach zwei Bestimmungen genau zwischen 151 und 152° C.

2. β-Reihe. a. *β-Parabromsulphotoluol-Barium*, $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2O)_2Ba + 1 H_2O$. Dies schöne Salz wurde wiederholt in grosser Menge und in verschiedenen Gestalten krystallisirt dargestellt. Kalte, völlig gesättigte, wässrige Lösungen scheiden das β-Ba-Salz, wenn man sie Monate lang an einem warmen Orte der Ruhe überlässt, äusserst langsam in harten, derben, wetzsteinähnlichen Krystallen ab. Die Gestalt dieser Krystalle ist schwer erkennbar, es scheinen dicke, rhombische, rosettenförmig vereinigte Tafeln zu sein. Aus übersättigten heissen Lösungen scheidet sich das Salz als anscheinend amorphe Masse ab, wird dieses Mehl wieder in einer grösseren Menge Wasser gelöst, so erhält man es in prachtvollen glänzenden Blättern krystallisirt. Die letzte Krystallform ist diejenige, in der man das Salz meistens krystallisirt erhält. Die Blättchen werden bei langsamer Abkühlung ihrer Mutterlauge oftmals ausserordentlich gross und scheinen rhombische Tafeln zu sein, sie sind sehr zart und biegsam und getrocknet silberglänzend. Dieses β-Ba-Salz aus krystallisirtem Bromtoluol ist viel leichter löslich als das von Müller (siehe weiter unten) untersuchte β-Ba-Salz aus flüssigem Bromtoluol. Fr. G. C. Müller hat festgestellt, dass 1 Thl. seines β-Ba-Salzes aus flüssigem Bromtoluol bei 14° C. 288 Thle. Wasser zu seiner Lösung erfordert (Fr. G. C. Müller Dissertation, Göttingen, 1871. 19.). Ein Theil des β-Ba-Salzes aus krystallisirtem Bromtoluol braucht 186 Thle. Wasser bei + 8° C. zu seiner Lösung.

b. *β-Parabromsulphotoluol-Blei*, $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2O)_2Pb + 3 H_2O [+ 3^1/_2 H_2O.(?)]$. Durch Zersetzen des β-Ba-Salzes mit SO_4H_2 u. Kochen der vom ausgeschiedenen $BaSO_4$ abfiltrirten wässrigen Säurelösung mit reinem $PbCO_3$ wurde eine Lösung des β-Pb-Salzes erhalten, sie wurde vom überschüssigen $PbCO_3$ und gebildeten $PbSO_4$ klar abfiltrirt und stark eingeengt. Aus der völlig kalten und mehrere Stunden der Ruhe überlassenen Lösung scheiden sich allmälig kleine sternförmig vereinigte Nadeln ab, die, einmal entstanden, rasch wachsen, sich nach allen Richtungen hin verzweigen und so den Gebilden ein baumartiges Aussehen verleihen. Aus ganz gesättigten kalten Lösungen erfolgte bei starker Kälte die Ausscheidung des Salzes sehr schnell und zwar in feinen, zarten, zu grösseren Haufen vereinigten Nadeln. Die Krystalle besitzen Atlasglanz, verlieren aber schon beim Liegen an der Luft rasch einen Theil ihres Krystallwassers und werden matt.

c. *β-Parabromsulphotoluol-Calcium*, $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2O)_2Ca + 4 H_2O$. Eine grössere Menge des β-Pb-Salzes wurde in wässriger Lösung mit H_2S zersetzt, vom PbS abfiltrirt und das Filtrat mit gepulvertem Doppelspath gekocht. Die vom $CaCO_3$ abfiltrirte Salzlösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und der Rückstand in kaltem Wasser aufgenommen, filtrirt und die reine Salzlösung zur Krystallisation eingedampft. Das Calciumsalz krystallisirt ebenfalls nur aus sehr conc. Laugen in dünnen Blättern. Die Gestalt der Krystalle ist schwer anzugeben. Einzelne, besonders gut ausgebildete Krystalle erschienen als derbe, dreieckige, verwachsene Tafeln mit abgestumpften Ecken. Das Salz ist ziemlich hart und glänzend, es verliert schon beim Liegen über SO_4H_2 in kurzer Zeit einen Theil seines Krystallwassers und wird matt.

β-Parabromtoluolsulphamid, $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2.NH_2)$, wurde in gleicher Weise, wie bereits bei der α-Parabromtoluolsulphosäure beschrieben worden ist, dargestellt. Das Amid zeigt den Schmelzpunkt 166 bis 167° C., es krystallisirt aus Wasser in langen, glänzenden, feinen Nadeln.

Die Vff. haben einmal ein *Barytsalz* erhalten, dessen Analyse sie zur Annahme führte, dass es wasserfrei sei. Da es aber in seiner Gestalt von dem angeführten β-Salze durchaus nicht zu unterscheiden war, zweitens trotz vieler Bemühungen nicht wieder erhalten werden konnte und drittens ein aus seiner Säure dargestelltes Kalksalz genau den Wassergehalt des β-Kalksalzes enthielt, so nehmen die Vff. an, es sei bei der Wasserbestimmung ein Irrthum vorgekommen. Sie glauben aber diesen Umstand hier nicht unerwähnt lassen zu dürfen.

Wasserfreies Parabromsulphotoluol-Barium, $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2O)_2Ba(?)$. Das Aussehen dieses Salzes ist ganz und gar gleich dem des β-Ba-Salzes. Es krystallisirt, wie jenes, in grossen, prachtvoll glänzenden Blättern, die rhomboidale Tafeln zu sein scheinen u. zu mehreren mit den schmalen Seiten verwachsen sind. In trocknem Zustande verliert das Salz seinen Glanz bei 180° C. nicht.

Parabromsulphotoluol-Calcium aus dem wasserfreien Ba-Salze: $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2O)_2Ca + H_2O$. Zur Darstellung dieses Salzes wurde die aus dem analysirten Bariumsalze stammende α-Säurelösung benutzt. Die Anfangs ausgeschiedenen Krystalle wurden durch Lösen in verdünntem Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren rein erhalten. Das Salz wurde in zwei Gestalten erhalten. Aus der gesättigten Lösung bilden sich zuerst derbe, abgerundete, dicke Blätter (sechsseitige Tafeln?), die zu Rosetten und Häufchen vereinigt waren. Aus der weiter eingeengten Mutterlauge entstehen dünne, zarte, glänzende Blättchen. Beide Salze sind leicht löslich in Wasser, sie enthalten gleich viel Wasser und verlieren dasselbe schon beim Liegen über SO_4H_2.

Parabromsulphotoluol-Blei aus dem wasserfreien Ba-Salze: $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2O)_2Pb + 3 H_2O$. Aus einer zweiten Menge des wasserfreien Ba-Salzes, die leider nicht analysirt wurde und die daher mit noch mehr Misstrauen als wasserfreies Salz betrachtet werden muss, wurde das Bleisalz dargestellt. Aus langsam abgekühlter Lösung schied sich dieses Salz in kleinen, zarten, sternförmig vereinten Nadeln ab, rührte man dann die Lösung an, so krystallisirte das α-parabromtoluolsulphos. Blei unter prächtigem Farbenspiele in aus feinen, ganz schmalen glänzenden Blättchen bestehenden,

halbkugelförmigen Gruppen in kurzer Zeit aus. Dieses Pb-Salz ist bedeutend löslicher als das Ba-Salz.

Es ist wahrscheinlich, dass dieses Salz mit dem β-Pb-Salze gleich ist u. die Analyse des früher angeführten β-Pb-Salzes mit $3^1/_2H_2O$ mit nicht ganz lufttrocknem Salze ausgeführt wurde.

Parabromtoluolsulphamid, ($C_6H_3.CH_3.Br.SO_2NH_2$), aus der Säure des nicht analysirten wasserfreien Ba-Salzes. Die Säure des oben angeführten Bleisalzes wurde in das Amid übergeführt. Gleich den vorher beschriebenen Sulphamiden krystallisirte auch diese Verbindung aus wässriger Lösung in zolllangen, feinen, glänzenden Nadeln, die bei 166—167° C. schmelzen.

II. Flüssiges Orthobromtoluol. Das von dem krystallisirten Bromtoluol abgegossene flüssige Bromtoluol, welches ungefähr die Hälfte des rohen Bromtoluols ausmachte, wurde auf —20° C. abgekühlt. Es setzte sich dann an einige eingebrachte Chlorcalciumstücke eine leichte Krystallisation von Bromtoluol an, diese wurde beseitigt und dann das flüssige Bromtoluol noch zwei Mal mehrere Stunden lang auf —21° C. abgekühlt und von wenigen Krystallblättern, die sich bei der ersten Abkühlung zeigten, befreit. Das so gereinigte flüssige Bromtoluol wurde zunächst durch 7 Destillationen weiter gereinigt, es zeigte den Siedepunkt 183°,2 in demselben Siedegefässe, welches für das feste Bromtoluol verwandt worden war. Da früher festgestellt worden ist, dass durch Oxydation aus dem rohen Bromtoluol nur eine Säure entsteht, und zwar nur die Säure, welche aus dem krystallisirten Bromtoluol erhalten wird, so konnte man erwarten, dass bei Oxydation des fast reinen flüssigen Bromtoluols die kleine noch vorhandene Menge des krystallisirten Bromtoluols sich vollständig in leicht entfernbare Parabrombenzoësäure verwandeln würde, während der grösste Theil des flüssigen Bromtoluols unverändert bleiben würde. Daher wurde das flüssige Bromtoluol nun oxydirt und die entstandene Säuremenge genau auf ihren Schmelzpunkt untersucht, um noch einmal zu prüfen, ob wirklich nur eine Säure unter diesen Umständen entsteht.

Es wurden demnach 160 Grm. flüssiges Bromtoluol in 2 Theilen mit je 80 Grm. Braunstein und 80 Grm. Schwefelsäure, unter Zusatz einer das ganze Gemisch stets gelöst erhaltenden Menge Eisessig, zehn Stunden lang der Oxydation im Kolben am umgekehrten Liebig'schen Kühler unterworfen. Dann wurde das Bromtoluol mit Wasserdampf aus dem Oxydationsgemisch abgetrieben, gewaschen und die Oxydation in gleicher Art dreimal wiederholt. — Darauf musste die Oxydation unterbrochen werden, um nicht zu viel flüssiges Bromtoluol zu verlieren, da dasselbe, wie die CO_2-Entwickelung anzeigte, stark verbrannt zu werden schien. Es konnte daher nicht so lange oxydirt werden, bis sich keine Parabrombenzoës. mehr bildete. Das abdestillirte und von mitübergegangenem Wasser möglichst getrennte Bromtoluol wurde, um die Brombenzoës. zu entfernen, längere Zeit mit Kalilauge geschüttelt, gewaschen, getrocknet und destillirt. Ein Theil ging bei 180—184° C., ein zweiter bei 184—186°, ein dritter bei 186—190° C. über.

Die Erhöhung des Siedepunktes rührte von nicht ganz vollständig entfernter Parabrombenzoës. her. Jedes der drei Destillate war wasserhell und keins derselben erstarrte in einer Kältemischung von —24° C. Die erste Menge wurde nun weiter destillirt und zwar so lange, bis aus ihr ein genau von 181—182° destillirendes flüssiges Bromtoluol erhalten wurde. Zur Prüfung der Reinheit des flüssigen Bromtoluols wurde noch das von W. Louguinine (C.-Bl. 1871. 469) angegebene Verfahren angewandt und das bei 181—182° C. siedende Bromtoluol mit blanken Natriumscheiben in Berührung gebracht, diese letzteren waren nach 12 Stunden in kaum sichtbarer Weise angegriffen.

Die bei sämmtlichen Oxydationen des rohen flüssigen Bromtoluols erhaltenen Säuren wurden in Natronlauge gelöst, die Lösung filtrirt, die Säure wieder gefällt, mit kaltem Wasser gewaschen und mit Wasserdampf destillirt. Ein Theil der Säure verflüchtigte sich mit den Wasserdämpfen und wurde in der Vorlage in weissen Flocken aufgefangen. Es wurde angenommen, dass die Orthobrombenzoës., als der Salicylsäurereihe angehörig, sich mit den Wasserdämpfen würde überdestilliren lassen. Mehrere mit verschiedenen Mengen der überdestillirten Säure angestellte Schmelzpunktbestimmungen bewiesen indessen, dass nur Parabrombenzoës. verflüchtigt worden war, der Schmelzpunkt der untersuchten Säuren lag stets bei 246—248°. Auch die im Destillirkolben rückständige Brombenzoës. schmolz stets nur bei den eben angegebenen Graden. Da reine Parabrombenzoësäure bei 251°, Metabrombenzoës. bei 155° und reine Orthobrombenzoësäure (Bromsalyls.) bei 137° (nach v. Richter, Ber. Chem. Ges. 4. 459) schmilzt, so lag hier stets nur eine Säure vor, der kleine Unterschied von 248 und 251° ist wohl Thermometerungenauigkeiten zuzuschreiben.

Dieser Umstand zeigt, dass das flüssige Bromtoluol dem von Beilstein u. Kuhlberg (C.-Bl. 1869. 785) entdeckten Ortho-Nitrotoluol gleicht, welches sich ebenfalls nicht zu einer Säure oxydiren lässt, daher dies Bromtoluol als Orthobromtoluol zu betrachten ist. Das Toluol verhält sich somit beim Bromiren und Nitriren ganz gleich und giebt Ortho- und Para-bromtoluol oder -nitrotoluol, aber die Paraverbindungen liefern, worauf schon Fittig (C.-Bl. 1871. 357) hingewiesen hat, eine Carboxyverbindung. Die Orthoverbindungen verbrennen, wenn sie sehr saure Bestandtheile, wie Brom oder gar die Nitrogruppe enthalten.*

1. *Orthobromsulphotoluol-Barium*, $(C_6BrH_3.CH_3SO_2O)_2Ba + H_2O$. Die ganze Menge dieses reinen flüssigen Bromtoluols wurde durch Schütteln und vorsichtiges Erwärmen mit Nordhäuser-Schwefels. in die Sulphos. übergeführt und das erhaltene Salz umkrystallisirt. Das in grossen,

* Hübner wird darauf bei Besprechung des Xylols aus flüssigem Bromtoluol in nächster Zeit zurückkommen.

zarten, glänzenden, langgestreckten Tafeln aus der Lösung auskrystallisirte Bariumsalz wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, in der Mutterlauge konnten keine anderen isomeren Salze entdeckt werden. Das verwendete Bromtoluol musste also so gut wie rein gewesen sein. 1 Thl. dieses Salzes löst sich bei 17° in 253 Thln. Wasser.

Das Ortho-Ba-Salz ist sehr leicht rein zu erhalten, es entsteht merkwürdigerweise so ausschliesslich aus möglichst reinem flüssigen Bromtoluol und zeigt sich durch seine Krystallform und seinen Krystallwassergehalt so verschieden von sämmtlichen Salzen des Bromsulphotoluols aus krystallisirtem Bromtoluol, dass hierdurch am sichersten der Unterschied des flüssigen und festen Bromtoluols nachgewiesen ist. Das flüssige Bromtoluol kann demnach nicht nur ein mit etwas Toluol verunreinigtes Bromtoluol sein, sondern das rohe Bromtoluol besteht aus einem festen (Para-) und einem flüssigen (Ortho-) Bromtoluol, die fast in gleicher Menge darin enthalten zu sein scheinen.

Es ist dieses Salz identisch mit dem von Fr. C. G. Müller (C.-Bl. 1870. 660) ebenfalls aus dem rohen flüssigen, von Post (C.-Bl. 1870. 548) früher aus dem weniger reinen festen Bromtoluol erhaltenen β-bromtoluolsulphosaurem Ba.

Das Kaliumsalz dieser Sulphosäure wurde bei der später zu besprechenden Oxydation der Sulphosäure in folgender Art gewonnen. Es wurde aus 20 Grm. in Wasser gelösten Ortho-Ba-Salzes das Ba vorsichtig durch SO_4H_2 ausgefällt und die klare Säurelösung mit 20 Grm. Kaliumbichromat und 10 Grm. Schwefels. 24 Stunden lang erhitzt. Die dunkelgrüne Flüssigkeit, an der sich ein eigenthümlicher Geruch nach Essigs. und Valerians. (?) wahrnehmen liess, wurde auf dem Wasserbade eingedampft und dann hinreichend mit Wasser verdünnt und mit kohlens. Barium gesättigt. Aus dem Filtrat krystallisirte Orthobromsulphotoluol-Kalium aus, das aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Aus diesem Salze wurde das hier beschriebene Bariumsalz durch Fällen mit Chlorbarium ganz besonders rein erhalten, aus diesem wurde dann das Blei- und Calciumsalz dargestellt.

2. *Orthobromsulphotoluol-Kalium*, $C_6BrH_3.CH_3.SO_2OK + {}^1/_2H_2O$. Wie vorher angegeben erhalten, krystallisirt dieses Salz in kleinen, dicken, kurzen, schneeweissen Nadeln, welche ziemlich hart und zu grösseren Gruppen in einander verwachsen sind, es ist ziemlich leicht löslich in Wasser.

3. *Orthobromsulphotoluol-Blei*, $(C_6BrH_3.CH_3.SO_2O)_2Pb + 2H_2O$. Aus der wässrigen Lösung des Ortho-Ba-Salzes wurde das Ba genau durch SO_4H_2 ausgefällt und die filtrirte klare Säurelösung mit reinem $PbCO_3$ gekocht. Die filtrirte Pb-Salzlösung muss stark verdampft werden, ehe sich Krystalle ausscheiden. Das Salz krystallisirt in zu Büscheln verwachsenen langen, schmalen Tafeln. Das Pb-Salz ist viel löslicher, als das Ba-Salz.

4. *Orthobromsulphotoluol-Calcium*, $(C_6BrH_3.CH_3.SO_2O)_2Ca$. Durch Zersetzen einer grösseren Menge Pb-Salz in wässriger Lösung mit H_2S und Kochen der erhaltenen Säurelösung mit feinzerriebenem Doppelspath erhalten, krystallisirt dies Salz nur äusserst langsam aus eingedampfter Lösung in derben, rhombischen, durch Abstumpfung der spitzen Ecken sechsseitigen Tafeln, die mit den Kanten an einander gewachsen sind. Es besitzt einen ausserordentlichen Glanz, ist wasserfrei und bleibt selbst nach 6stündigem Erhitzen auf 185° C. völlig klar und durchsichtig, in Wasser ist es leicht löslich.

5. *Orthobromsulphotoluol-Natrium*, $C_6BrH_3.CH_3.SO_2ONa + {}^1/_2H_2O$. Wenn schon dieses Natriumsalz nicht mit der Säure, deren Salze im Vorstehenden beschrieben worden sind, dargestellt ist, so muss dasselbe doch zu der Orthoreihe gehören. Es schied sich nämlich aus den letzten Mutterlaugen des zuerst dargestellten Orthobromsulphotoluol-Ba, dessen Säure der Oxydation entgangen war, im Laufe der Zeit, während vergeblich nach β- oder γ-Salz in den Laugen gesucht wurde, in ausserordentlich grossen, wohl ausgebildeten Krystallen aus. Durch die Analyse, sowie durch das Vergleichen des Salzes mit dem früher von Hübner u. Fr. G. C. Müller (C.-Bl. 1870. 660) dargestellten u. beschriebenen β-Natriumsalze erfuhr man bald, dass das Salz dieses letztere sein musste. Es krystallisirt dasselbe in grossen, schönen, derben, rhomboidalen Tafeln mit abgestumpften Kanten und ist leicht löslich in Wasser. Die Entstehung dieses Salzes ist einer Verunreinigung des $BaCO_3$ mit Na_2CO_3 zuzuschreiben.

Es sei hier nochmals das Ergebniss dieser Untersuchung des flüssigen Orthobromtoluols hervorgehoben. 1. Aus dem flüssigen Bromtoluol entstehen nicht die Sulphosalze, die unter gleichen Umständen aus dem krystallisirten Bromtoluol entstehen. Das flüssige Bromtoluol kann also nicht ein nur wenig verunreinigtes krystallisirtes Bromtoluol sein, sondern es ist ein neues, mit dem krystallisirten Bromtoluol isomeres Bromtoluol, wie dies schon früher (C.-Bl. 1871. 501) vermuthet wurde. Dies neue Bromtoluol ist ferner auffällig verschieden von dem flüssigen Bromtoluol, welches Wroblevsky aus Acetbromtoluidin dargestellt hat, unser Bromtoluol scheint auch nicht mit kleinen Mengen von diesem vermischt zu sein, da Vff. nur eine Sulphosalzreihe erhielten, die nicht mit einer der drei Salzreihen von Wroblevsky (C.-Bl. 1871. 84) übereinstimmt. 2. Aus diesem flüssigen Bromtoluol entstehen nicht mehrere Bromsulphotoluole, sondern nur ein Bromsulphotoluol, jeden-

falls tritt dieses eine in ungemein überwiegender Menge auf. Es ist daher wahrscheinlich, dass in diesem flüssigen Bromtoluol ein Wasserstoffatom zur Vertretung durch die Sulphorylgruppe besonders geeignet ist.

Oxydation des Bromsulphotoluols aus flüssigem Bromtoluol. Wenn die der Bildungsweise der Bromsulphotoluole entsprechende Annahme richtig ist, dass in den Bromsulphotoluolen das Brom und die Sulphorylgruppe im Benzol stehen, so muss eine solche Bromsulphotoluolverbindung durch Oxydation in eine Bromsulphobenzoësäure übergeführt werden, steht dagegen das Brom oder die Sulphorylgruppe im Methyl, so würde bei gleicher Behandlung nur eine Sulphobenzoësäure oder Brombenzoësäure erhalten werden. Zur Anstellung der folgenden Versuche war es zunächst nothwendig, eine hinreichende Menge von reinem Orthobromsulphotoluol darzustellen. Es wurde daher aus annähernd reinem, flüssigem, bei 181—182° siedendem, mit Natrium behandeltem Bromtoluol das reine, mit $2H_2\Theta$ krystallisirende Bariumsalz dargestellt. Es sei hier bemerkt, dass aus den Mutterlaugen dieses Orthosalzes schliesslich eine kleine Menge eines Salzes erhalten wurde, das wegen seiner eigenthümlichen Form für das von Post beschriebene α-Ba-Salz aus krystallisirtem Bromtoluol gehalten werden konnte. Die Bariumbestimmung zeigte, dass es ein Bromsulpho-Ba war, der schwankende Wassergehalt sprach für ein Gemisch isomerer Salze.

Das Ortho-Ba-Salz wurde mit $S\Theta_4H_2$ in wässriger Lösung zersetzt, der $BaS\Theta_4$ abfiltrirt u. das reine Orthobromsulphotoluol durch Verdampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade als wenig zerfliessliche krystallinische Masse erhalten. Die Oxydation dieser Säure macht Schwierigkeiten, da sie nur langsam vor sich geht, wie dies bei einer Orthoverbindung zu erwarten war. Ein grosser Theil der Säure verbrannte fast immer zu Kohlens. u. Essigs., dies letztere erfolgte bekanntlich, als die Oxydation mit reiner Chroms. (1 Thl. Chroms. 4 Thle. $H_2\Theta$ auf $^1/_2$ Thl. Säure) ausgeführt wurde.

Das beste Verfahren ist, die Säure mit $K_2Cr_2\Theta_7$ u. verdünnter $S\Theta_4H_2$ zu oxydiren. Auf die aus 20 Grm. reinem β-Ba-Salze erhaltene Menge Orthobromsulphotoluol wurden 20 Grm. $K_2Cr_2\Theta_7$ und 10 Grm. $S\Theta_4H_2$, die letztere verdünnt mit 40 Grm. $H_2\Theta$, genommen. Die Oxydation wurde in einem Kolben am Rückflusskühler vollführt, es dauerte etwa 12 Tage, bis die Flüssigkeit rein grün gefärbt war. Der Kolbeninhalt zeigte auffälliger Weise einen starken Geruch nach Essigsäure. Um die letztere zu ermitteln, wurde die Flüssigkeit, mit etwas Wasser verdünnt, destillirt. Das sauer reagirende Destillat wurde mit $Na_2\Theta\Theta_3$ gesättigt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Das Natronsalz mit Arsensäure im Röhrchen erhitzt, gab sogleich den Geruch des Diarsentetramethyls, mit $S\Theta_4H_2$ erwärmt, bemerkte man den stechenden Geruch nach Essigsäure, nach Zusatz von Alkohol zu diesem sauren Gemische trat der bekannte Geruch des Essigsäureäthers auf.

Das als Rückstand im Destillirkolben gebliebene, dunkelgrün gefärbte Oxydationsgemisch wurde auf dem Wasserbade eingedampft und mit reinem kohlens. Barium gekocht. Die von dem schmutziggrün gefärbten Niederschlage abfiltrirte klare, schwach gelblich gefärbte Salzlösung wurde stark eingeengt. Es schieden sich bald Krystalle ab, die als das Kaliumsalz von unoxydirt gebliebenem Orthobromsulphotoluol erkannt wurden. Die Krystalle wurden abfiltrirt, die Lauge von Neuem eingedampft und mit Weingeist versetzt, worauf sich abermals Orthobromsulphotoluol-Kalium ausschied u. abfiltrirt wurde. Die goldgelb gefärbte Salzlauge wurde dann stark eingedampft und als sie selbst nach mehrtägigem Stehen keine Spur von Krystallisation zeigte, über Schwefelsäure eingedampft. Aeusserst langsam bildeten sich nun in dieser Lauge grosse naphthalinartige Blättchen, die vorsichtig gesammelt und dann einmal aus Wasser umkrystallisirt, als das Kaliumsalz der Bromsulphobenzoësäure durch die Analyse erkannt wurden. Von dem K-Salze ausgehend, wurden die anderen Salze dargestellt.

1. *Saures Orthobromsulphobenzoësaures Kalium*, $\Theta_6H_3Br.S\Theta_2\Theta K.\Theta\Theta\Theta H + {}^1/_2H_2\Theta$. Das Salz krystallisirt aus wässriger Lösung in grossen, naphtalinartigen, zarten Blättern, welche die Flüssigkeit fächerartig durchwachsen und sehr löslich sind.

2. *Neutrales Orthobromsulphobenzoësaures Barium*, $\Theta_6H_3Br.S\Theta_2\Theta.\Theta\Theta\Theta.Ba + 2H_2\Theta$. Durch vorsichtiges Erwärmen des trocknen K-Salzes mit conc. reiner Schwefels. und durch Ausziehen dieses Gemisches mit Aetherweingeist erhält man eine Lösung der freien Säure und durch Kochen derselben mit $Ba\Theta\Theta_3$ das Ba-Salz. Das Ba-Salz scheidet sich erst nach wochenlangem Stehen über Schwefels. aus seiner syrupsdicken wässrigen Lösung in undeutlich krystallisirenden zerfliesslichen Schuppen ab. Nach vielen Versuchen gelang es, das Salz nach Zusatz von so viel starkem Alkohol, bis der anfangs entstehende und sogleich wieder verschwindende, weisse Niederschlag ein bleibender wurde, gut krystallisirt zu erhalten, besonders wenn man dann noch über die Salzlösung Alkohol schichtete. Die dann sich ausscheidenden Krystalle bilden lange, farblose, glänzende, äusserst feine, büschelförmig vereinigte Nadeln, die in Wasser und Weingeist ausserordentlich leicht löslich sind. Das Salz verliert schon beim längeren Liegen über Schwefels. einen Theil seines Krystallwassers.

3. *Neutrales Orthobromsulphobenzoësaures Blei*, $\Theta_6H_3Br.S\Theta_2\Theta.\Theta\Theta\Theta Pb + 2H_2\Theta$. Das Bariumsalz in wässriger Lösung mit $S\Theta_4H_2$ gekocht, die saure Flüssigkeit mit $Pb\Theta\Theta_3$ behandelt und die Lösung eingedampft, gab das Bleisalz in zarten, kleinen, weissen, glänzenden Nadeln, welche zerriebenem Asbest sehr ähneln.

4. *Neutrales Orthobromsulphobenzoësaures Calcium.* Durch Kochen der bei der Analyse des Pb-Salzes gewonnenen Lösung der freien Säure mit Doppelspath wurde das Ca-Salz dargestellt. Es bildet lange seidenglänzende Nadeln von überaus grosser Löslichkeit.

Verhalten der Wärme zu Bromtoluolsulphamid. Zur Entscheidung der Frage, ob durch die Einwirkung höherer Wärmegrade auf das Bromsulphotoluol eine Umlagerung im Molekül eintreten kann und so hier eine Verbindung in eine isomere überzugehen vermag, wurde folgender Versuch mit dem β-Parabromsulphotoluol aus krystallisirtem Bromtoluol angestellt. Findet eine Umlagerung Statt, so muss aus einer hoch erhitzten Toluolsulphos. ein Amid entstehen, das wahrscheinlich einen anderen Schmelzpunkt zeigen würde, als ein aus derselben, aber nicht erhitzten Säure erhaltenes Amid, ebenfalls verschieden müssten sich die Salze der erhitzten und nicht erhitzten Säure verhalten.

Aus einer grösseren, durch wiederholtes Umkrystallisiren völlig gleichförmig krystallisirten Menge des β-parabromtoluolsulphos. Bariums, dessen Reinheit durch seine Analyse festgtellt worden war, schieden die Vff. die Säure ab und erhitzten die eine Hälfte der festen, fast farblosen, wenig zerfliesslichen Säure 6 Stdn. lang auf 185°. Diese erhitze Säure wurde wieder in 2 Thle. getheilt u. der eine in das Amid, der andere in das Bariumsalz übergeführt.

Da die Vff. zur weiteren Untersuchung noch Amid u. Bariumsalz brauchten, so theilten sie die zweite Hälfte des nicht erhitzten reinen β-Parabromsulphotoluols gleichfalls in zwei Theile, der eine Theil wurde amidirt, der andere Theil in das Ba-Salz übergeführt. Das Sulphamid dieser nicht erhitzten Säure wurde, wie das erste, aus Wasser in zolllangen, feinen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt erhalten. Schmelzp. 166—167° C. Das Bariumsalz war von dem aus der hoch erhitzten Säure dargestellten in seinem Ansehen nicht zu unterscheiden.

Der gleiche Schmelzpunkt der beiden Sulphamide, die gleiche Krystallform, sowie der völlig übereinstimmende Wassergehalt der zwei Salze aus der erhitzten und nicht erhitzten Säure bewiesen, dass die Einwirkung jener hohen Temperatur auf die Atomstellung in dem β-Parabromsulphotoluol keinerlei Einfluss hat.

Da die Vff. stets bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Bromtoluol jede Erhitzung bis gegen 100° vermieden haben und sich alle ihre Sulphosäuren sehr beständig zeigten, so ist anzunehmen, dass allgemein wie in diesem Falle, die Wärme bis gegen 100° isomere Umlagerungen der Bromsulphotoluole nicht hervorruft.

Parabromtoluol kryst. Schmelzp. 28°,5 Siedep. 185°,2		*Metabromtoluol* aus Acetbromtoluidin flüssig. Siedep. 182° (Wroblewsky).			*Orthobromtoluol* aus Brom und Toluol flüssig. Siedep. 181°
		$(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2O) = A$			
α-Reihe	β-Reihe	α-Reihe	β-Reihe	γ-Reihe	α-Reihe
1. $A_2Ba + 7 H_2O$	$A_2.Ba + H_2O$	$A_2.Ba + H_2O$	$A_2.Ba + {}^1/_2 H_2O$	$A_2Ba + 2^1/_2 H_2O$	$A_2Ba + 2 H_2O$
2. $A_2Pb + 3 H_2O$	$A_2Pb + 3 H_2O$	—	$A_2Pb + 3 H_2O$	—	$A_2Pb + 2 H_2O$
3. $A_2Sr + 7 H_2O$	—	—	—	—	—
4.	$A_2Ca + 4 H_2O$	—	$A_2Ca + 2^1/_2 H_2O$	—	A_2Ca
		$C_6H_3.CH_3.Br.SO_2.NH_2$ Bromtoluolsulphamide			
Schmelzp. 151°,5	Schmelzp. 166°,5	—			Schmelzp. 133°,5
		$C_6H_4Br.COOH$ Brombenzoësäuren			
Schmelzpunkt 251°		Schmelzpunkt 155°			Schmelzpunkt 137°.

(Ztschr. für Chem. [N. F.] 7. 609.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 39. **Chemisches Central-Blatt.** 25. September 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

J. A. Groshans, Ueber die *Natur der Elemente* (nicht zerlegter chemischer Körper). (Ber. Chem. Ges. **5**. 625.)

P. A. Favre und **C. A. Valson**, Untersuchungen über die *krystallinische Dissociation* (Forts.); Grösse und Vertheilung der Arbeit in den Salzlösungen (2. Theil). (C. r. **75**. 385; s. d. ausführl. Referat in einer der nächsten Nummern.)

Berthelot, Ueber die *Vertheilung einer Base zwischen mehreren Säuren* bei der Auflösung. (C. r. **75**. 435 und 480; s. d. ausführl. Referat in einer der nächsten Nummern.)

P. A. Favre, Ueber die Angaben des *Quecksilbercalorimeters*. Vf. giebt gegenüber den absprechenden Beurtheilungen dieses Instrumentes zu, dass die Angaben der älteren Quecksilbercalorimeter als unsicher zu betrachten sind, besonders wo es sich um schwächere Wärmephänome handelt, und dass die Ursache der Unsicherheit in der Unvollkommenheit der Construction der älteren Calorimeter liegt. Dagegen versucht er zu zeigen, dass die Angaben der neueren verbesserten Quecksilbercalorimeter als genau anzusehen sind u. demnach volles Vertrauen verdienen. (Ann. Chim. Phys. [4] **26**. 385.)

Jul. Thomsen, Ueber *denselben Gegenstand*. Vf. beweist, dass verschiedene Angaben, die von Favre und Valson bei ihren thermochemischen Untersuchungen mit dem neueren Quecksilbercalorimeter erhalten wurden, von den seinigen um einen constanten Fehler abweichen. Da nun, wie er darthut, seine Angaben richtig sind, so muss trotzdem das neue Quecksilbercalorimeter ebenso wenig zuverlässig sein wie die älteren Instrumente dieser Art. Die Ursache hiervon scheint darin zu liegen, dass sich die Einheit des Quecksilbercalorimeters durch unbekannte oder nicht leicht wahrnehmbare Ursachen ändern kann, wodurch sich der absolute, aber nicht der relative Werth der Angaben ändert. (Ber. Chem. Ges. **5**. 614.)

3. Anorganische Chemie.

Arn. Thenard und **P. Thenard**, Ueber die Einwirkung von *Ozon auf Indigschwefelsäure und Arsenigsäure*. Das Ozon entfärbt ebenso wie das übermangans. Kali und verschiedene andere Körper die Indigschwefelsäure und oxydirt die Arsenigsäure. Aber während für letztere dieselbe Sauerstoffmenge, gleichgültig aus welcher Quelle sie stammt, nothwendig ist, so gilt für die erstere nur in Betreff des übermangans. Kalis dasselbe, wogegen vom Ozon der dritte Theil zur Entfärbung genügt. Hiernach würde das Ozon eine drei Mal grössere entfärbende Kraft auf den Indigo besitzen, als nach dem Gesetze der Aequivalente zu erwarten wäre. Im Uebrigen vollzieht sich die Wirkung des Ozons auf den Indigo in zwei wohl von einander zu unterscheidenden Zeiträumen: zwei Drittel der überhaupt von der Reaction betroffenen Indigomenge werden nämlich momentan oxydirt, während die Einwirkung auf das letzte Drittel nur langsam von Statten geht. Vf. ist der Ansicht, dass nur die erste Wirkung direct vom Ozon herrühre, während die zweite eine Wirkung des dabei entstandenen Wasserstoffsuperoxydes sei. (C. r. **75**. 458.)

Mallard, Ueber die *Einwirkung der Kieselsäure und einiger analogen Körper auf kohlensaures Natron* bei höherer Temperatur. Wenn man Kieselsäure und kohlens. Natron in einem Platintiegel auf verschiedene Temperaturen erhitzt, so tritt jedesmal Kohlensäureverlust ein, welcher mit der Temperatur steigt und sich einer festen Grenze nähert. Bestimmt man den Verlust in gleichen Zeitintervallen, so findet man, dass die Reaction gleichmässig verläuft, der Art, dass, wenn y den Kohlensäureverlust und x die Zeit ausdrückt, man die Gleichung $y = \frac{ax}{b + x}$ hat. Die Erscheinung erinnert daher an das Resultat, welches Berthelot bei der Untersuchung der Aetherification erhalten hat. Doch darf die Ursache davon nicht, wie beim letzteren Vorgange, dem antogonistischen Einflusse der abgeschiedenen Kohlensäure zugeschrieben werden, da dieselbe während der Reaction als Gas entweicht. Gleichwohl beobachtet man, dass, wenn man während des Glühens in den Tiegel einen Luftstrom leitet, welcher die Kohlensäure immer beseitigt, der Kohlensäureverlust immer zunimmt, ohne doch der Menge der vorhandenen Kieselsäure entsprechend zu werden. Vf. ist geneigt, den Vorgang durch die wechselseitige Einwirkung eines hierbei entstandenen Disilicates auf das Monosilicat zu erklären, wonach die Reaction dem von Berthelot beschriebenen Verhalten der sauren Salze in Lösungen (C.-Bl. 1872. 569) nahe stehen würde. Diese Ansicht wird auch dadurch noch bestätigt, dass sich andere mineralische Säuren zwei- und mehrbasischer Natur (Titansäure u. Zirkonsäure) analog verhalten, wogegen Eisenoxyd und Thonerde auf das Natroncarbonat ganz anders wirken, da beide mit Leichtigkeit vollständige Zersetzung bewirken und Verbindungen nach der Formel Al_2O_3,NaO und Fe_2O_3,NaO geben. Borsäure, welche sich ebenfalls wie eine einbasische Säure verhält, bringt in wenigen Minuten rasche u. vollständige Zersetzung von $BoO_3,3NaO$ hervor, welches Salz dem Borsäurehydrate $BoO_3,3HO$ entspricht. (C. r. 75. 472.)

C. Freese, Zur Geschichte der *Eisenphosphorete*. Vf. bemerkt in Bezug auf die Mittheilung von Sidot (C.-Bl. 1872. 466), dass er die von letzterem benutzte Methode bereits vor 5 Jahren in einer grösseren Arbeit über Eisenphosphorete als eine den Eigenschaften der Phosphorete nicht Rechnung tragende bezeichnet und die Nichtexistenz eines Phosphoreisens, Fe_4P, aus Gründen behauptet hat, die er auch heute noch als zutreffend erachtet. (Ber. Chem. Ges. 5. 604.)

Dumas, Ueber die Einwirkung von *Kohlenstoff und Eisen auf Kohlensäure in Rothglühhitze*. Die Behauptung von Dubrunfaut, dass reine Kohlensäure bei Abwesenheit von Wasserdampf oder Wasserstoff durch Kohlenstoff nicht reducirt werde (C.-Bl. 1872. 131), hat den Vf. veranlasst, den Gegenstand einer genauen experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Die Kohlensäure wurde aus Marmor und Salzsäure mittels eines Apparates, der länger als 8 Tage ohne Unterbrechung in Thätigkeit erhalten werden konnte, entwickelt. Das Gas strömte zuerst durch ein mit Natrondicarbonat gefülltes Gefäss, damit es jede Spur von mit übergerissener Salzsäure abgab. Ein zweites Gefäss enthielt Chlorcalcium; darauf folgten 5 U-Röhren, welche zusammen eine Länge von 2,50 Mtr. hatten und mit durch Schwefelsäure getränkten Bimssteinstücken gefüllt waren. Die Kohle, eine grobkörnige leichte Holzkohle, wurde zuerst in einem Tiegel heftig geglüht und dann noch heiss in eine Porcellanröhre gebracht. Zwei Stöpsel von Asbest schlossen diese Röhre. Das aus der letzteren austretende Gas wurde über Quecksilber aufgefangen. Vf. hat sich überzeugt, dass die Kohlensäure keine Spur von Salzsäure enthielt, indem er sie durch einen Apparat leitete, welcher conc. Schwefelsäure und eine Lösung von schwefels. Silber enthielt. Es wurde in diesem Apparate selbst nach mehreren Tagen auch nicht die geringste Abscheidung von Chlorsilber beobachtet. Da es sich darum handelte, festzustellen, dass die aus dem Apparate austretenden Gase vollständig absorbirbar waren, nämlich die Kohlensäure durch Kali und das Kohlenoxyd durch eine Lösung von Kupferchlorür, so wurde zuvor versucht, ob die zu dem Versuche dienenden Agentien nicht für sich eine geringe Menge nicht absorbirbaren Gases mit sich führen könnten. Die wässrige Salzsäure z. B. konnte möglichenfalls Luft enthalten, welche sich dann der Kohlensäure mitgetheilt haben konnte. Um diese Frage zu beantworten, welche überdies eine Menge Experimentatoren interessirt, wurde die wässrige Salzsäure in einem Ballon gekocht, gerade so, wie wenn man die Luft aus dem Wasser extrahiren will. 405 C.-C. Säure lieferten in solcher Weise 4,6 C.-C. Luft nach hinreichend lange fortgesetztem Sieden. Hiernach können 100 C.-C. wässriger Salzs. 1,15 C.-C. Luft an die Kohlensäure abtreten, welche durch die Säure frei gemacht wird. Die Menge derselben kann auf 10000 C.-C. steigen, welche 20000 C.-C. Kohlenoxyd entsprechen*. Die von der Salzsäure gelieferte Luft beträgt also ungefähr $^1/_{20000}$ des gesammten Gasvol., welches aus der Porcellanröhre austritt; eine so geringe Menge dürfte aber vernachlässigt werden. Von Marmor wurden die reinsten und compactesten Stücke ausgewählt. Trotzdem

* 100 C.-C. der angewandten Salzsäure wogen 83 Grm. und enthielten 33 Grm. Chlorwasserstoff, welche 20 Grm. Kohlensäure entwickeln; diese entsprechen 10 Lit. Gas bei 0° und 760 Mmtr. Druck und 20 Lit. Kohlenoxyd.

wäre es möglich gewesen, dass derselbe in seinen Poren etwas Luft eingeschlossen halten konnte, welche das Resultat möglichenfalls hätte stören können. Doch unterliess Vf. eine genauere Untersuchung dieses Umstandes, da die aus dem Apparate austretende Kohlensäure vor der Erhitzung der Porcellanröhre durch Kali vollständig absorbirbar war. 100 C.-C. hinterliessen als Rückstand eine Blase von der Grösse eines kleinen Stecknadelkopfes, was etwa nur $^1/_{1000000}$ von der gesammten Gasmenge betrug. Die Porcellanröhre wurde nun auf helle Rothglühhitze gebracht und ein langsamer Strom Kohlensäure hindurch geleitet; zuerst liess man einige Liter Gas entweichen, ehe man das für die Analyse bestimmte auffing. Folgendes sind die Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlensäure	0	0	0	2	3	12
Kohlenoxyd	56	124	119	68,5	116	105,8
Nicht absorbirbares u. brennbares Gas	1	1	1	0,5	1	0,2
	57	125	120	71,0	120	118,0

So lange die Kohle in überschüssiger Menge vorhanden war, ist also die Kohlensäure vollständig zersetzt worden; aber gegen das Ende des Versuches bilden sich Kanäle, durch welche eine gewisse Menge Kohlensäure unzersetzt entschlüpfen kann. Daher treten in den drei letzten Versuchen geringe Mengen Kohlensäure auf. Andererseits muss die Kohle trotz des lebhaften Glühens vor dem Versuche doch noch Spuren von Wasser zurückgehalten haben, da bei allen Versuchen unter den Gasen etwas Wasserstoff gefunden wurde, welcher sich auch bis gegen das Ende hin nicht ganz wegbringen liess. Um diesen Fehler zu vermeiden, leitete Vf. zuerst durch die glühende Kohle einen ganzen Tag lang einen Strom trocknen Chlorgases, wobei sich reichliche Mengen von Chlorwasserstoff, gemischt mit Chlorsilicium, Eisenchlorür und Chlorkalium, entwickelten. Darauf wurde durch den erkalteten Apparat ein Strom trockner Kohlensäure geleitet und endlich die Temperatur wiederum zur Hellrothglühhitze gesteigert. Auch jetzt entwickelten sich zuerst wieder Dämpfe, sei es von Chlorwasserstoffsäure oder den eben genannten Chlorüren. Nachdem dieselben verschwunden waren, wurde das zur Analyse bestimmte Gas aufgefangen. Die Resultate waren:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlensäure	3	0	2,7	Spur	Spur
Kohlenoxyd	78	61	89,0	51,9	67,9
Nicht absorb. Gas	1	1	0,3	0,1	0,1
	82	62	92,0	52,0	68,0

Eine Wiederholung des Versuches unter den gleichen Umständen hat folgende Resultate ergeben:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Kohlensäure	0,0	0,2	0,5	0,0	0,0	0,0	4,6	9,9
Kohlenoxyd	94,4	94,5	97,6	96,3	99,9	188,0	95,4	90,1
Nicht absorbirbares Gas	2,8	0,8	0,4	0,2	0,1	Unwahrnehmbare Spuren		
	97,2	95,5	98,5	96,6	100,0	188,0	100,0	100,0

Diese Resultate zeigen, dass sich im Anfange immer noch geringe Spuren eines nicht absorbirbaren Gases entwickelten, welche indess gegen das Ende hin vollständig verschwanden. In dem Maasse aber, wie die Kohle verbrannte, beobachtete man auch das Auftreten von Kohlensäure, welche der reducirenden Wirkung entgangen ist.

Hiernach darf man zwei Punkte als festgestellt betrachten:

1. Kohle, welche durch die Einwirkung von Chlor vollkommen von Wasserstoff und von Wasser befreit ist, vermag trockne Kohlensäure zu Kohlenoxyd zu reduciren; 2. die Reduction der Kohlensäure zu Kohlenoxyd geht bei heller Rothglühhitze vollständig von Statten, wenn die Umstände günstig sind, d. h. wenn ein Ueberschuss von Kohle vorhanden ist und der Gasstrom langsam genug hindurch geleitet wird. — Es war nun noch von Interesse, zu entscheiden, ob auch das *Eisen* die Kohlensäure vollständig zu reduciren vermag. Man füllte daher die Porcellanröhre mit Eisendreh- und -feilspänen und leitete zuerst einen Luftstrom durch, um das Eisen oberflächlich zu oxydiren und alle staubigen und fettigen Beimengungen zu verbrennen; darauf folgte ein Strom trocknen Wasserstoffgases, um das

Oxyd wiederum zu reduciren. Von den vom Vf. aufgeführten Resultaten mögen nur folgende hier ihren Platz finden.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Kohlensäure	20	48	43,0	36,7	20,9	45,0	26,8	42,0
Kohlenoxyd	101	85	82,5	89,0	95,0	94,9	83,0	82,9
Nicht absorbirbares Gas	1	1	0,5	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1
	122	134	126,0	126,0	116,0	140,0	110,0	125,0

Es folgt also hieraus, dass das Eisen bei heller Rothglühhitze die Kohlensäure nicht vollständig zu reduciren vermag. Von 100 Vol. Kohlensäure haben sich wenigstens 30, mitunter bis gegen 50 der Einwirkung entzogen. Uebrigens schwanken die Resultate je nach den Umständen. Die Menge des nicht absorbirbaren Gases konnte nicht bis auf unwahrnehmbare Spuren reducirt werden. Sie betrug constant zwischen $^1/_{1000}$ bis $^1/_{1500}$ des gesammten Gasvolumens. Die Verschiedenheit in dem Verhalten des Eisens und der Kohle zur Kohlensäure erklärt sich auf natürliche Weise, wenn man sie als eine Wirkung der Affinität auffasst; sie erklärt sich indess auch, wenn man sie als eine Folge der Dissociation betrachtet. Denn da die Kohlensäure durch die Wärme in Kohlenoxyd und Sauerstoff zersetzt wird, so findet letzterer bei Gegenwart von Kohle gerade dasjenige Element, welches er zu seiner Umwandlung in Kohlenoxyd bedarf. Bei Eisen dagegen strebt das entstandene Eisenoxyd, Kohlensäure zu reproduciren, indem es auf einen Theil des Kohlenoxydes einwirkt und Gasgemenge von variabler Zusammensetzung erzeugt. Um die Grenzen dieser Reaction festzustellen, würde man die Kohlensäure bei einer bestimmten Temperatur längere Zeit hindurch mit dem Eisen in Berührung lassen müssen und nicht in Form eines Stromes über das Metall leiten dürfen. Da Vf. indess die Erörterung dieser Frage nicht beabsichtigte, so hat er eine Ausdehnung seiner Versuche nach dieser Richtung hin unterlassen. (C. r. **75**. 511.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

Aug. Kekulé, Ueber einige *Condensationsproducte des Aldehyds*. (Ann. Chem. Pharm. **162**. 77; ausführl. Referat in einer der nächsten Nummern.)

Aug. Kekulé und **Th. Zincke**, Ueber das sog. *Chloraceten* und die *polymeren Modificationen des Aldehyds*. Ausführlicher Bericht über die zur Feststellung der Nichtexistenz des Chloracetens ausgeführten Versuche (vergl. C.-Bl. 1870. 161), woran sich eine Beschreibung des *Paraldehyds* und *Metaldehyds* knüpft. (Ann. Chem. Pharm. **162**. 125.)

B. Tollens, Ueber das *Allylalkoholdicyanür*. Durch Einleiten von Cyangas in Allylalkohol erhielt Vf. eine in Wasser sehr schwer lösliche Flüssigkeit, welche mit Kochsalzlösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet, ca. zur Hälfte zwischen 130—150° überging, und nach einigen Destillationen, wobei noch etwas zwischen 130 und 148° abfiel, zeigte die Hauptmenge genau den Siedepunkt 150—151°, während kaum ein Rückstand oberhalb 151° blieb. Diese Flüssigkeit erwies sich als das Allylalkoholdicyanür, $C_3H_5(CN)_2OH$. Es ist eine farblose Flüssigkeit von nicht unangenehmem, an das reine Cyanäthyl erinnerndem Geruche. Was die Constitution betrifft, so glaubt Vf., dass dieses Dicyanür zu einer neuen Art von Verbindungen gehört, in welchen die beiden Cyangruppen ausser mit dem Kohlenstoffe der Allylgruppe auch noch unter sich zusammenhängen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 621.)

Ad. Claus und **Kölver**, Ueber die Einwirkung von *Cyankalium auf Jodallyl*. Reines Jodallyl wurde mit 2 Mol. Cyankalium unter Zusatz von wenig Alkohol im Rohre eingeschmolzen und 2 Tage lang im Salzbade erhitzt. Beim Oeffnen des erkalteten Rohres zeigte sich kein Druck und keine Spur von Ammoniakgeruch; als aber nun die ganze Masse in einem Kolben mit offenem Rückflusskühler erhitzt wurde, konnte Tage lang eine ununterbrochene Ammoniakentwickelung beobachtet werden. Um die Reaction zu beschleunigen, wurde nach 3 Tagen eine wässrig-alkoholische Kalilauge zugegeben und so lange mit Erhitzen fortgefahren, bis die Ammoniakausscheidung, die nach dem Kalizusatze sofort eine bedeutend gesteigerte geworden war, aufhörte. In der nach dem Abdestilliren des Alkohols bleibenden Lösung ist neben verhältnissmässig wenig crotonsaurem Kali das Kalisalz einer festen krystallinischen Säure enthalten. Beide Säuren lassen sich leicht trennen, einmal dadurch, dass man nach Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure die Crotonsäure unter öfterer Erneuerung des Wassers abdestillirt und dann den Rückstand mit Aether ausschüttelt, bei dessen Verdunstung die zweite Säure sich krystallinisch ausscheidet, oder dadurch, dass man unter Verlorengeben der Crotonsäure nach schwachem Uebersättigen der alka-

lischen Flüssigkeit mit Salzsäure mittels essigs. Bleies fällt, wodurch das Bleisalz der festen Säure gleich ziemlich rein ausgeschieden wird. Die durch Schwefelwasserstoff aus dem Bleisalze abgeschiedene Säure krystallisirte in farblosen, mehr oder weniger zu Rosetten gruppirten Nadeln. Die Analyse des Silbersalzes ergab $\Theta_5H_6Ag_2\Theta_4$. Claus hält sie für identisch mit der *Brenzweinsäure*. — Es lag nach dieser und der früher über die merkwürdige Umwandlung des Dichlorglycids durch Kochen mit alkoholischer Cyankaliumlösung in Tricarballylsäure gemachten Beobachtung (C.-Bl. 1872. 468) der Gedanke nahe, dass überhaupt alle organischen Verbindungen, die in ihrem Stammkerne doppelt mit einander gebundene Kohlenstoffatome enthalten, unter geeigneten Umständen beim Behandeln mit Cyankalium zunächst Cyanwasserstoff zu assimiliren im Stande wären und dann bei fortgesetztem Kochen, oder noch schneller beim Erhitzen mit Kalihydrat, die Cyangruppe in die Carboxylgruppe überführen zu lassen vermöchten; dass also z. B. aus den sog. Oelsäuren auf diesem Wege einfach die um ein Kohlenstoffatom reicheren zweibasischen Säuren der Bernsteinsäurereihe erhalten werden könnten etc. Allein eine Reihe von Versuchen, die Cl. zunächst mit Akrylsäure, Crotonsäure und Oelsäure ausführte, zeigte, dass dieses nicht der Fall ist, sondern dass beim Kochen mit Cyankalium in alkoholischer Lösung einfach Blausäure entwickelt wird, ohne dass die Addition von Blausäure und weiter die Bildung einer zweibasischen Säure erfolgt; und in gleicher Weise verhält sich auch das Kalisalz der Aconitsäure mit 2 At. Base gegen Cyankalium, auch hier wird nicht die gehoffte vierbasische Säure erhalten, sondern es resultirt wieder unveränderte Aconitsäure. — Demnach tritt nur bei gleichzeitiger Cyansubstitution für ein Halogenatom diese interessante Blausäureaddition ein und Claus beabsichtigt, nun weiter zu untersuchen, ob auch halogenisirte Säuren, deren Kerne doppelt mit einander gebundene Kohlenstoffatome enthalten, wie z. B. Chlorcrotonsäure, dieser Reaction fähig sind: man müsste begreiflicher Weise in diesem Falle aus der letzteren Säure eine dreibasische Säure (Tricarballylsäure?) erhalten. (Ber. Chem. Ges. 5. 612.)

Ernst Schmidt hat verschiedene *Ketone* dargestellt und für das Aceton, Propion und Butyron im Wesentlichen die vorliegenden Angaben anderer Forscher bestätigt. Das *Valeron*, $\Theta_4H_9\Theta\Theta\Theta_4H_9$, über welches die Angaben ziemlich widersprechend lauten, ist eine klare, farblose, bei längerem Aufbewahren blassgelblich werdende Flüssigkeit von ätherischem, entfernt an Valerians. erinnerndem Geruche und brennendem Geschmacke. Dasselbe siedet bei 181—182°, hat das spec. Gew. 0,833 bei 20°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse löslich, verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien, wird von Phosphorchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, nur beim Erwärmen, von Brom und conc. Salpetersäure aber heftig zersetzt. Letztere giebt Nitrobuttersäure und Valeriansäure, $\Theta_4H_6(N\Theta_2)Ag\Theta_2$. — Das *Capron*, $\Theta_5H_{11}\Theta\Theta\Theta_5H_{11}$, ist eine vollkommen farblose, bei längerem Aufbewahren gelblich werdende Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruche und brennendem Geschmacke. Es siedet bei 220—221°, besitzt ein spec. Gew. von 0,822 bei 20° und gleicht in seinem Verhalten gegen Mononatriumsulphit, Phosphorchlorid und Brom dem vorigen, giebt mit Salpetersäure behandelt Nitrovaleriansäure und Capronsäure, $\Theta_5H_9(N\Theta_2)\Theta_2$. (Ber. Chem. Ges. 5. 597.)

E. Jungfleisch, Ueber die *Umwandlung von Rechtsweinsäure in Traubensäure*. Dieselbe gelingt, wie Vf. dargethan hat, durch blosses Erhitzen mit Wasser. Wenn man Rechtsweinsäure bis auf 170° erhitzt, so schmilzt sie und geht zunächst in Meta- und Isoweinsäure über; bei höherer Temperatur zersetzt sie sich in verschiedene Körper, welche namentlich von Fremy studirt wurden, aber deren Beziehungen mit den optischen Verschiedenheiten der Weinsäure noch wenig bekannt sind. Biot hat indess gezeigt, dass das Rotationsvermögen der geschmolzenen Rechtsweinsäure immer geringer wird, je höher man die Temperatur steigert und dass es sich sogar umkehren kann; allein diese Modification ist nur vorübergehend und nach Fremy sowohl wie auch nach Gerhardt und Laurent ist die krystallisirte Weinsäure, die man bei diesen Versuchen wieder herstellen kann, immer Rechtsweinsäure. Mit anderen Worten, die Weins. zersetzt sich eher, bevor sie in dauernder Weise ihr Rotationsvermögen ändert. Nun aber besteht der erste Act der Zersetzung der Weins. durch die Wärme in einer Elimination von Wasser, wobei Körper entstehen, die man mit Säureanhydriden oder mit Aethern vergleichen kann. Wenn man daher diese Säure einer Einwirkung der Wärme bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser in geschlossenen Gefässen aussetzt, so wird man die Zersetzung verzögern können u. somit auf ein anderes Resultat hoffen dürfen. Schliesst man 30 Grm. Rechtsweins. mit 3 oder 4 Grm. Wasser in starken Glasröhren ein und erhitzt im Oelbade auf 175° drei Stunden lang, so findet man nach der Abkühlung neben etwas kohliger Substanz in den Röhren einen gefärbten Syrup, aus welchem sich allmälig reichliche Mengen von Krystallnadeln absetzen, wodurch zuletzt die ganze Masse erstarrt. Oeffnet man die Röhre mit Vorsicht, so entweicht ein starker Gasstrom, wobei sich die Masse aufbläht und zum Theil mit hinausgerissen wird. Man nimmt das Ganze in Wasser auf, erhitzt zum Sieden, filtrirt, dampft im Wasserbade ab und erhält bei der Abkühlung Krystalle, welche, wenn die Concentration nicht zu weit getrieben worden ist, durchaus nur aus Traubensäure bestehen. Aus der Mutterlauge

lässt sich noch eine zweite Krystallisation erlangen; dieselbe enthält im Uebrigen noch unveränderte Rechtssäure, inactive Säure und Zersetzungsproducte. Durch Concentration und abermaliges Erhitzen in geschlossenen Gefässen lässt sich eine neue Menge von Traubens. erhalten. Es ist durchaus wichtig, die Temperatur der Röhren genau auf 175° zu erhalten: darüber wird zuviel Weins. zersetzt und die Röhren springen, darunter geht die Umwandlung nur langsam von Statten. Erfüllt man dagegen diese Bedingung, so kann man dahin gelangen, die Weins. fast vollständig in Traubens. umzuwandeln. Letztere besitzt alle Eigenschaften der natürlichen Traubensäure, sie lässt sich wie diese in Rechts- und Linksweinsäure spalten. Vf. hat sich nach diesem Verfahren leicht 200—300 Grm. Traubens. herstellen können, und will seinen Versuchen noch eine grössere Ausdehnung geben. Er hofft, dass dies ein Weg zur Darstellung der Traubens. im Grossen werden könne. (C. r. 75. 439.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

G. vom Rath hat die *Krystallformen von Dibenzyl u. Stilben* bestimmt, worüber Th. Zincke Mittheilungen macht. Dibenzyl ist monoklin; a (Klinoaxe): b (Orthoaxe): c (Verticalaxe) = 1,27026 : 1 : 1,91583. Neigung der Klinoaxe zur Verticalaxe = 101°32′50″. — Stilben ist monoklin; a : b : c = 2,1561 : 1 : 1,8549. Neigung der Klinoaxe zur Verticalaxe = 113°22′. (Ber. Chem. Ges. 5. 623.)

Fel. Wreden, Ueber die *Reduction des Isoxylols und der aromatischen Kohlenwasserstoffe* im Allgemeinen. Die Reduction von Isoxylol wurde durch Erhitzen mit Jodwasserstoff unter Zusatz von etwas rothem Phosphor auf 230—240° ausgeführt. (Es genügten für 1 Gwchtsth. Substanz 12 Gwchtsth. von einer bei 0° rauchenden Säure.) Man erhielt einen Kohlenwasserstoff, welcher den analytischen Resultaten zu Folge ein Gemenge von Θ_8H_{16} und Θ_8H_{18} zu sein schien. — Vf. findet, dass der Zusatz von rothem Phosphor sich bei der Reduction von Kohlenwasserstoffen als vortheilhaft erweist und zweifelt nicht, dass dieses abgeänderte Verfahren auch beim Benzyl und seinen übrigen Homologen sein wird. (Ber. Chem. Ges. 5. 608.)

R. Biedermann u. **A. Oppenheim,** Ueber *Terpendibromid*, $\Theta_{10}H_{16}Br_2$. Das Terpendibromid verliert (vgl. C.-Bl. 1872. 262) unter mannigfachen Umständen Bromwasserstoffsäure. Seine Bromatome sind des Austausches gegen Atomgruppen schwer fähig. Die Vff. haben es mit verschiedenen Oxydationsmitteln behandelt und bemerkt, dass die Heftigkeit der Reaction weit zurück steht hinter derjenigen, welche die Terpentinöle zeigen. Während diese sich mit rauchender Salpeters. entflammen, wird das Dibromid in ruhiger Weise nitrirt. Es entsteht eine harzartige Masse, die keine sauren Eigenschaften besitzt u. der Untersuchung bisher keine gut difinirten Körper geliefert hat. Günstiger verhält sich die Chroms. Man durfte erwarten, hierbei Bromterephtalsäure zu erhalten. Die Reaction verlief jedoch anders. Chroms. Kali und das anderthalbfache Gewicht desselben an Schwefels. mit ihrem dreifachen Volum Wasser verdünnt, wurden allmälig zugesetzt, so lange sich die Menge des festen Oxydationsproductes zu vermehren schien, die beim Kochen mit aufsteigendem Kühler sich bildete. Es entweichen Bromdämpfe. Das feste Product enthielt etwas Brom und war mit einer Flüssigkeit durchtränkt. Es wurde durch wiederholtes Lösen mit Natron und Fällen mit Salzs. völlig bromfrei erhalten. Durch Sublimation ward es in farblosen Krystallen abgesetzt und so gereinigt gab es analytische Zahlen, die den Phtalsäuren entsprechen. Die Eigenschaften der Säure, vor Allem ihre Unschmelzbarkeit, liessen nicht daran zweifeln, dass *Terephtalsäure* vorlag. Im Kühler fand sich eine kleine Menge (zur Analyse nicht ausreichend) eines weissen campherartig riechenden Productes, das stark bromhaltig war und bei 60° schmolz: höchst wahrscheinlich das Monobromhydrat des Terpentinöls, $\Theta_{10}H_{17}Br$. Der Gang der Reaction erscheint demnach darin zu bestehen, dass unter Abspaltung von Bromwasserstoffs. Cymol gebildet und zu Terephtals. oxydirt wurde. Die Bromwasserstoffsäure wurde zum geringsten Theile verwandt, um den eben erwähnten Körper zu bilden, sei es nach dem Schema $\Theta_{10}H_{16}Br_2 + HBr = \Theta_{10}H_{17}Br + Br_2$, sei es durch Anlagerung an eine Beimengung von Terpen, während ihre Hauptmenge zu Wasser und Brom oxydirt wurde. (Ber. Chem. Ges. 5. 627.)

A. Oppenheim, Das *Cymol aus Terpentinöl und aus Citronenöl.* Beide Cymole geben mit Chromsäure als vorwaltendes Product Terephtals., in beiden ist also die Lage der Seitenketten dieselbe. Ausser der Terephtals. fand man noch Essigsäure vor und deshalb scheinen auch beide Cymole dieselben Seitenketten zu enthalten, nämlich Methyl- und normales Propyl. Enthielten sie Isopropyl oder Aethylgruppen, so würde neben Terephtals. offenbar nicht Essigs. gebildet werden. Da in beiden Cymolen auch die Lage der Seitenketten dieselbe ist, so wären sie also identisch. Hiernach erscheinen das angewandte Terpentinöl und das Citronenöl als Wasserstoffverbindungen desselben Cymols, die sich nur durch die relative Lage der zwei Wasserstoffatome, welche dem Cymol hinzutreten, unterscheiden. Bevor man diese Schlussfolge als feststehend annimmt, ist folgender Umstand zu erwägen. Die Ausbeute an Terephtalsäure steht weit hinter der Theorie zurück. 20 Grm. Terpen-

cymol gaben etwa 6 Grm., 5 Grm. Citrencymol etwa 2 Grm. Terephtals. Es wird also ein grosser Theil der aromatischen Verbindung vollständig oxydirt und die Essigs. kann dieser vollständigeren Oxydation ihre Entstehung verdanken. Zur richtigen Erkennung der Seitenketten sind deshalb weitere Versuche erforderlich, deren Resultate Vf. mittheilen zu können hofft. (Ber. Chem. Ges. **5**. 628.)

Ad. Claus, *Azophenylen aus Paraazobenzoësäure* (Azodarcylsäure). Die Entdeckung des Azophenylens als Destillationsproduct des azobenzoësauren Kalkes legte den Gedanken nahe, azodracylsauren Kalk der gleichen Reaction zu unterwerfen in der Hoffnung, etwa ein isomeres Azophenylen zu erhalten. Die Untersuchung hierüber, welche auf des Vf's. Veranlassung **H. Pfeifer** ausgeführt hatte, hat jedoch auf das Schlagendste ergeben, dass aus der Paraazobenzoës. das nämliche Azophenylen hervorgeht, welches Rasenack aus der Azobenzoës. erhielt. (Ber. Chem. Ges. **5**. 610.)

A. Oppenheim, Künstliche *Campherbildung*. Sowohl das Cymol des Terpens als auch das des Citrens gaben bei der vollständigen Oxydation im Kühlrohre ein Sublimat, welches sich sowohl durch seine Zusammensetzung als auch durch Geruch, Aussehen, Sublimationsfähigkeit und nahezu auch durch den Schmelzpunkt (162 statt 175°) als Campher erwies. Derselbe ist höchst wahrscheinlich aus dem Cymol durch Wasseraufnahme entstanden; wenigstens gelang es nicht, aus Terpentinöl unter denselben Umständen Campher zu erhalten und ebenso vergeblich erwiesen sich die Bemühungen, in dem Terpenbromid, $\Theta_{10}H_{16}Br_2$, durch Silberoxyd und Silbersalze Br_2 durch Θ zu ersetzen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 631.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

N. Gréhant, Vergleichende Versuche über die *Absorption von Gasen durch das Blut. Bestimmung des Hämoglobins* (C. r. **75**. 495.)

Demarquay, Ueber die *vereinigte Anwendung von Morphin und Chloroform*. (C. r. **75**. 474.)

B. J. Stokvis, Ueber die *Gallenfarbstoffe und ihre Erkennung mittels des Spektroskopes*. Wenn man zu icterischem Harne eine kleine Menge einer Chlorzinklösung setzt und nachher Ammoniak in Ueberschuss, so wird die Flüssigkeit beim Filtriren oder Schütteln mit Luft bräunlichgrün. In nicht zu dünnen Schichten vor das Spektroskop gebracht, zeigt sie nun drei eigenthümliche Absorptionsstreifen, nebst einem Verschwinden des Spectrums, anfangend im Blau, zwischen den Fraunhofer'schen Linien b und F'. Von den drei Absorptionsstreifen befindet sich der erste, ziemlich dunkel und scharf begrenzt, im Roth zwischen C und D, anfangend bei C und eine Strecke vor D endigend; der zweite im Uebergange von Orange ins Gelbe, zwischen D und E, nahe an D anfangend, schmäler und undeutlicher als der erste. Diese zwei treten nur auf bei icterischem Harne, während der dritte, schmale und nicht scharf begrenzte, im Grün, mitten zwischen D und E, etwas nach der Seite von E gelegene Absorptionsstreifen sich auch in nicht mit Ammoniak u. $ZnCl_2$ versetztem Harne zeigen kann. Diese spektroskopische Reaction mag ein Mittel geben zur Erkennung der Gallenfarbstoffe im Harne. Wenn sie nur in geringer Menge darin enthalten sind, bereitet man sich, nach Angabe des Vf's, eine stärkere Solution, indem man 200 à 300 C.-C. des Harnes mittels neutralen essigs. Bleis präcipitirt, und dieses Präcipitat mit oxalsäurehaltigem Alkohol zersetzt. Die erhaltene, bräunlichgelbe Flüssigkeit zeigt, versetzt mit Ammoniak und Chlorzink, nach einiger Zeit die obengenannten Absorptionsstreifen. — Ferner hat Stokvis die Substanz, der diese Absorptionsstreifen eigen sind, aus Bilirubin und Biliverdin zu bereiten versucht. Aus beiden bildet sie sich mittels Ammoniak und Chlorzink; aus Bilirubin ausserdem noch auf verschiedene andere Weisen, z. B. in einer alkoholischen Lösung mittels übermangansauren Kalis oder Bleisuperoxyd; durch Kochen oder längere Zeit an der Luft Stehen-Lassen alkalischer Bilirubinlösungen, oder besser noch, durch vorsichtiges Neutralisiren solcher Lösungen mittels Salpeters. und bisweilen Schütteln mit Luft. Umgekehrt kann man auch eine alkoholische Bilirubinlösung mit Salzs. kochen, vorsichtig mit Natron neutralisiren, von dem bläulich grünen Präcipitat abfiltriren, damit in dem Filtrat einige Tage nach dem Stehenlassen die mehrgenannten Streifen auftreten. Das einfachste Verfahren möchte schliesslich wohl sein, eine geringe Menge Bilirubin in Alkohol, nach Zufügung einzelner Tropfen Tinct. Jodi, zu kochen und nachher mit Luft tüchtig zu schütteln. Aus alledem geht hervor, dass diese Substanz keine Zinkverbindung der Gallenfarbstoffe, jedoch ein Oxydationsproduct dieser ist, und noch dazu nicht allein höher oxydirt wie Biliverdin, Bilirubin, doch auch als Bilifuscin und Biliprasin, denn es bildet sich aus diesen durch ein ähnliches Verfahren, wie aus jenen. Der Vf. hat dieser Substanz, die er jedoch nicht chemisch rein dargestellt und noch weniger analysirt hat, den Namen *Choleverdin* beigelegt, wodurch er hat andeuten wollen, dass sie höher oxydirt ist, als die mit dem Präfix bili benannten Gallenfarbstoffe. Die Bildungsweise und die Eigenschaften des Choleverdins geben zu dem Schlusse Anlass, dass es in enger Beziehung steht zu den Gmelin'schen Oxydationsproducten. Denn wenn man die dunkelbraune, alkoholische, Chlorzink enthaltende Bilirubinlösung mit viel Salzs. versetzt,

so erhält man einen bräunlich-grünen Niederschlag und ein prächtiges, röthlich-violettes Filtrat, das an Chloroform einen rothen Farbstoff abgiebt, und welche rothe Chloroformlösung, nach Behandlung mit Salzs., bräunlich-violet wird und die von Jaffé beschriebenen Absorptionsstreifen α und β der Gmelin'schen Oxydationsproducte auf unverkennbare Weise zeigt. Auch kann man umgekehrt aus den Gmelin'schen Producten die rothe Chloroformlösung und den bräunlich-grünen Farbstoff herstellen. Setzt man nämlich zu einer Lösung von reinem Bilirubin in Chloroform so viel Salpeters., dass die ganze Flüssigkeit deutlich blau geworden ist und fügt viel Wasser zu, so erhält man eine rothe Chloroformlösung und ein dunkelbraunes Präcipitat, das sich mit rother Farbe in Alkohol löst. Die rothe Chloroformlösung verhält sich vollkommen wie die eben besprochene Chloroformlösung; die alkoholische Lösung zeigt Jaffé's Streifen α, β u. γ, und färbt sich grün, wenn man sie mit Natron alkalisch macht. Kocht man sie zuvor mit einigen Tropfen Salzsäure, so wird sie schön blau, nach Zufügung von Natron hellgrün, und zeigt vor dem Spektroskope die Choleverdinstreifen. Zu den Eigenschaften des Choleverdins muss noch gezählt werden, dass seine neutralen Lösungen ins Roth fluoresciren, während von den alkalischen nur die ammoniakalische fluorescirt, dass es in Alkohol, Aether, Chloroform und Amylalkohol löslich ist, in letzteren drei nur nicht aus alkalischer Lösung. — Im Laufe seiner Untersuchungen hat Stokvis das Choleverdin zu reduciren versucht, denn ein dritter Aufsatz handelt über einen reductionsfähigen Stoff, der in Choleverdinlösungen enthalten ist, und sich nach Reduction in alkalischer Lösung mittels Schwefelammonium oder Zucker durch einen eigenen Absorptionsstreifen, anfangend mitten zwischen D und E, und dem Grade der Concentration gemäss, bis zu b reichend oder vor E aufhörend, erkennbar macht. Diese reducirbare Substanz findet sich in einer grossen Zahl von Flüssigkeiten, welche Gallenfarbstoffe oder deren Umsetzungsproducte enthalten, z. B. in unreinen Bilifuscin- und Biliprasinlösungen, sowie sie erhalten werden bei der Bereitung des Bilirubins aus Gallensteinen, in alkalischen oder sauren Lösungen von Bilihumin, schliesslich in allen Flüssigkeiten, welche Gmelin'sche Oxydationsproducte enthalten. Selbst wenn die Oxydation so weit fortgeschritten ist, dass kein einziges Reagens die Anwesenheit von Gallenfarbstoffen anzuzeigen im Stande ist, z. B. in einer alkalischen Bilirubinlösung, welche mit so viel Salpetersäure versetzt ist, dass die gelbe Färbung nur der Salpeters. zuzuschreiben ist, dennoch ist die reducirbare Substanz darin enthalten. Die genannten Lösungen können begreiflicher Weise nicht benutzt werden zur Bereitung dieser Substanz. Das geeignetste Material dazu sollen die Gallensteine sein. Man kocht sie dazu mit Wasser aus, dampft ein und behandelt erst mit neutralem, essigsaurem, nachher mit basisch essigsaurem Blei und filtrirt ab von den Niederschlägen. Dem Filtrate wird Ammoniak zugesetzt, das entstandene Präcipitat wird in Alkohol vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Schliesslich wird vom Schwefelblei abfiltrirt und wahrscheinlich hat man dann eine reine alkoholische Lösung der reducirbaren Substanz. Vf. hat, der geringen Quantität wegen, nur die folgenden Eigenschaften constatiren können: sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Chloroform, sehr beständig in saurer, wenig oder gar nicht in alkalischer Lösung. Nach Reduction ist die Lösung roth gefärbt, doch wird dabei kein Bilirubin gebildet. (Ber. Chem. Ges. 5. 583.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

G. Lechartier, Ueber die künstliche Darstellung von *Pyroxen und Peridot.* (C. r. 75. 487.)

Möhl, Ueber die *tertiären Eruptivgesteine Sachsens.* (Naturforscher-Vers. zu Leipzig; Section für Mineralogie, Geologie und Paläontologie.)

Daubrée, Untersuchung der am 23. Juli 1872 zu Lancé und Authon (Loir-et-Cher) gefallenen *Meteoriten.* Der bei Lancé, in der Nähe von Saint-Armand gefallene Stein wiegt 47 Kilogrm. und ist von gerundeten Flächen und ausserdem von zwei gegeneinander etwas geneigten Ebenen begrenzt, welche von einem Bruche herzurühren scheinen. Der bei Authon, 12 Kilomtr. von Lancé, gefallene Stein ist weit kleiner. Die mineralogischen Charaktere beider sind durchaus dieselben. Chemische Zusammensetzung:

Eisen, nickel- und kobalthaltig	7,81	In Säuren unlöslich (Peridot).	Kieselsäure	17,20	42,41.
Sulphüre (Eisen etc.)	14,28		Magnesia	13,86	
In Säuren unlöslich	33,44		Eisenoxydul	11,33	
Chlornatrium	0,12		Manganoxydul	0,05	
Wasser	1,24				99,31.

Ausser den in den Meteoriten gewöhnlich vorkommenden Verbindungen (Nickeleisen, Eisensulphür oder Troilit, Peridot und ein unangreifbares Silicat) enthält der Meteorit von Lancé, wie die obige Tabelle zeigt, eine geringe Menge Kochsalz. Durch sein Aeusseres erinnert er an den am 11. Juli 1868 zu Ornans (Doubs) gefallenen Meteoriten; aber er unterscheidet sich von demselben auffallend, besonders durch die Abwesenheit von freiem Eisenoxyd. (C. r. 75. 465.)

7. Analytische Chemie.

Herm. Hager, *Prüfung des Bromkaliums auf Jodid- und Chloridgehalt.* Die Ph. Germanica lässt zur Entdeckung des Jods im Bromkalium die wässrige Lösung desselben mit etwas rauchender Salpetersäure versetzen und dann mit Chloroform schütteln. Das sich in der Ruhe absetzende Chloroform zeigt bei Gegenwart von Jod eine violetrothe Farbe. Diese Reaction ist eine sehr elegante, wenn das Bromkalium von broms. Kali frei ist, denn im anderen Falle wird die Jodfarbe vom freigewordenen Brom verhüllt. Dem Vf. scheint für die Praxis des Pharmaceuten folgende Prüfungsmethode bequemer und auch in allen Fällen eine sichere. Man reibt 5—6 der gut durchschüttelten Krystalle des Bromkaliums in einem Porcellanmörser zu einem Pulver und löst 0,1 Grm. dieses Pulvers in 10—12 C.-C. Aetzammon (von 10 p. c.) giebt dazu mittels eines Glasstabes nur einen Tropfen der Silbernitratlösung, und schüttelt um. Eine beim Umschütteln nicht verschwindende Trübung ist Jodsilber. Die Reaction ist ungemein scharf. Die Prüfung auf Chloridgehalt besteht nach der Ph. Germanica darin, dass man das rothe Destillat aus Bromkalium, Kalidichromat und conc. Schwefels. mit Aetzammon bis zum Vorwalten mischt. Bei Abwesenheit von Chlor enthält das Destillat nur Brom (und kein Chrom), und es wird daher mit Ammon eine farblose Mischung geben. Bei Gegenwart von Chlorkalium enthält das Destillat auch Chlorchroms., welche mit Aetzammon eine gelbe Mischung ergiebt. Jene Destillation ist für den geübten Chemiker eine Bagatelle, nicht aber für den Pharmaceuten, der sich bei einiger Maladresse dabei die Gesundheit ernstlich schädigen kann. Für diese Prüfungsmethode schlägt Vf. nun folgendes Verfahren vor. 0,1 Grm. des Pulvers aus mehreren Krystallen des Bromkaliums wird in 3—4 C.-C. Wasser gelöst, ebenso 0,26 Grm. Silbernitrat. Beide Lösungen werden in einem Reagircylinder gemischt, dazu ca. 2 C.-C. Salpeters. gegeben, der Cylinder mit dem Finger verschlossen und nun recht heftig geschüttelt. Das Bromsilber (incl. Chlorsilber) scheidet sich sofort ab und durch Abgiessen der wässrigen Flüssigkeit und nochmaliges Durchschütteln mit Wasser und durch Decantation ist der Niederschlag genügend ausgewaschen. Zu dem feuchten Niederschlage giesst man nun eine vorbereitete Mischung aus 3 C.-C. Wasser und 3 C.-C. offic. Ammoncarbonatlösung, schüttelt ca. 2 Min. und filtrirt. Das Filtrat, vorsichtig mit Salpeters. übersättigt, wird bei Gegenwart von nur Bromsilber auch nur eine schwache opalisirende Trübung, welche die Durchsichtigkeit der Flüssigkeit nicht aufhebt, erfahren, bei Gegenwart von Chlorsilber aber milchigtrübe werden oder einen Chlorsilberniederschlag fallen lassen. Diese Methode der Prüfung beruht in der Eigenthümlichkeit, dass beim Versetzen der Chlor- und Bromkaliumliumlösung mit Silbernitrat zuerst Bromsilber ausfällt und zuletzt erst Chlorsilber. Es muss also die ganze Brom- und Chlormenge an Silber gebunden werden; dann in dem Umstande, dass Bromsilber in kalter verdünnter Ammoncarbonatlösung nur in äusserst minimalen Spuren, Chlorsilber darin aber leicht löslich ist. Nach des Vf's. Dafürhalten dürfte diese Methode zur Erkennung des Chlors neben Brom im Bromkalium für pharmaceutische Zwecke stets ausreichen. (Pharm. C.-H. **13.** 305.)

E. Beilstein, Ueber den *Nachweis von Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen.* Das von dem Vf. empfohlene Verfahren gründet sich auf die bekannte Berzelius'sche Reaction des Nachweises von Cl,Br,J in Mineralsubstanzen vermittelst Kupferoxyd und Phosphorsalz. Für organische Substanzen ist nur das Phosphorsalz ein störender Zusatz. Man bringt in das Oehr eines Platindrahtes etwas pulveriges Kupferoxyd, das nach kurzem Durchglühen fest am Oehr haftet. Nun taucht man dieses Kupferoxyd in die Substanz, oder bei festen Körpern streut man etwas davon auf das Kupferoxyd und bringt das Oehr in die mässig geöffnete Flamme eines Gasbrenners, nahe am unteren und inneren Rande der Flamme. Zunächst verbrennt der Kohlenstoff und es tritt ein Leuchten der Flamme, gleich darauf aber die charakteristische Grün- resp. Blaufärbung derselben ein. Bei der ausserordentlichen Empfindlichkeit der Reaction genügen die geringsten Mengen von Substanz, um mit Sicherheit Cl,J und Br darin nachzuweisen und an der kürzeren oder längeren Dauer der Flammenfärbung hat man einen ungefähren Maassstab für die Menge der vorhandenen Halogene. Die Reaction gelingt leicht bei allen organischen Substanzen, leicht- oder schwerflüchtigen, beim Chlortoluol so gut wie bei Jodmethyl oder Chloroform. Vor jedem Versuche hat man nur nöthig, sich von der Reinheit des angewendeten Kupferoxydes zu überzeugen. Ist dasselbe nämlich mehrfach benutzt worden, so bilden sich schwerflüchtige Oxychloride, und das Kupferoxyd giebt sodann beim blossen Befeuchten mit Wasser jedesmal eine Flammenfärbung. Man befeuchtet in demselben Falle dasselbe mit Weingeist und glüht es erst in der leuchtenden und dann in der Oxydationsflamme durch. (Ber. Chem. Ges. **5.** 620.)

F. Kessler, Bestimmung des *Mangans im Roheisen, Stab- und Stahleisen.* Wenn man eine salzsaure Lösung von Eisenchlorid durch Natriumcarbonat neutralisirt, bis der Niederschlag beständig wird und diesen dann durch vorsichtig zugesetzte Salzs. eben wieder zur Lösung bringt, so wird bekanntlich nach Zusatz von Natriumacetat durch Sieden das Eisen-

oxyd niedergeschlagen und zwar braucht man, wie Vf. hinzufügt, der Theorie nach auf 15 in der Lösung vorhandene Atome Eisen nur 3 Mol. Acetat, d. i. etwa 1 Gwchtsth. krystallisirtes Natriumacetat auf 2 Gwchtsth. Eisen. In der That gelingt es leicht, aus Lösungen, die mit gedachter Vorsicht neutralisirt sind, 1,1 Grm. Eisen auf 500 C.-C. Flüssigkeit durch 1 Grm. Natriumacetat bei augenblicklichem Kochen vollständig auszufällen. Dabei gehen selbst bei hohen Mangangehalten des Eisens nur unbedeutende Mengen des ersteren mit in den Niederschlag. Man vermeidet hierdurch die Verluste, die bei zu grossem Natriumacetatzusatze entstehen. Um das Auswaschen des Niederschlages zu umgehen, verdünnt Vf. die erkaltete Flüssigkeit auf 500 C.-C., filtrirt durch ein trockenes Filter, nimmt dann 250 C.-C. des Filtrates, entsprechend 0,55 Grm. Originalsubstanz und bestimmt darin das Mangan. Soll die Fällung des letzteren durch weiteren Zusatz von Acetat und Brom bewirkt und das erhaltene Dioxyd acidimetrisch titrirt werden, so tritt auch hier, namentlich bei hohen Mangangehalten, die leichte Zersetzbarkeit des Manganacetats, gestützt auf die Verbindungsfähigkeit des Mangandioxydes mit Monoxyden, also auch mit Manganoxydul, hindernd in den Weg; während doch die beabsichtigte Reaction ohne vorhergegangene Bildung von Manganacetat nicht stattfinden kann. Dieser störende Einfluss lässt sich am besten auf folgendem Wege beseitigen. Man löst 10 Grm. Natriumacetat in 150 C.-C. Wasser, setzt 50 C.-C. Bromwasser und dann in Zeitabschnitten von $^1/_2$ Stunde je ca. 50 C.-C. obiger Manganlösung, beim dritten Male auch noch 50 C.-C. Bromwasser hinzu, ohne zu erwärmen. Hierbei fällt das Mangandioxyd stets aus so verdünnter Lösung, dass selbst bei 13 p. c. Mangangehalt nur 0,02—0,03 p. c. als Monoxyd in dem Niederschlage für die folgende Bestimmung verloren gehen. Dagegen bleiben kleine, aber dem ganzen Gehalte ziemlich proportionale Mengen von Mangan theils als Permanganat gelöst, theils an den Wänden der Gefässe haften und erfordern nach ihrer Reduction eine nochmalige analoge Behandlung. Nachdem das freie Brom durch Erwärmen ausgetrieben ist, wird der Niederschlag filtrirt, mit verdünnter Natriumacetatlösung ausgewaschen, dann nebst dem Filtrum mit abgemessenen 5—15 C.-C. fünftel Antimonchloridlösung und 15 C.-C. conc. Salzs. reducirt, und die Flüssigkeit, mit 100 C.-C. Wasser verdünnt, durch zehntel Permanganatlösung zurücktitrirt. 1 C.-C. des letzteren entspricht dann 0,5 p. c. Mangan. Für geringere Mangangehalte, unter 1 p. c., verdreifacht man alle Quantitäten, und bearbeitet $^5/_6$ des Filtrates vom Eisenniederschlage, welche zuvor concentrirt werden, auf Mangan. 1 C.-C. Permanganat entspricht dann 0,1 p. c. Mn. Den Titer der Permanganatlösung bestimmt man entweder durch einen Vergleich mit einer Lösung von Kaliumdichromat bekannten Gehaltes (mittels Antimonchlorid) oder indem man nach vorliegender Methode eine bekannte Menge von reinem Manganoxydul untersucht. — Vf. hat ferner durch vergleichende Versuche festgestellt, dass von den das Eisen häufig begleitenden Metallen: Kupfer, Nickel und Cobalt zwar jedes mehr oder weniger in den Manganniederschlag eingeht, Kupfer und Nickel jedoch nur als Monoxyde, Cobalt als Sesquioxyd. Nur das letztere also verursacht, wenn man es nicht besonders abscheidet, nach dieser Methode einen kleinen Fehler: man findet äussersten Falls den Mangangehalt um einen Betrag zu hoch, welcher der Hälfte der vorhandenen Cobaltmenge äquivalent ist. (Ber. Chem. Ges. **5**. 605.)

Ferd. Springmühl, Die *chemische Prüfung der künstlichen organischen Farbstoffe*. (Must.-Ztg. **21**. 248.)

8. Technische Chemie.

Chardon's, *Trockenplatten mit Brom-Uran.* Das Bromuran bereitet Chardon entweder durch Behandlung des Uranoxyds mit Bromwasserstoffs., oder durch doppelte Zersetzung mittels Mischung der Auflösungen von schwefels. Uranoxyd und Brombarium. Das Collodion wird dargestellt aus 100 C.-C. Alkohol von 40°, 200 C.-C. Aether von 62°, 10—12 Grm. Bromuran, $3^3/_4$ Grm. Collodiumwolle und 1 C.-C. Bromwasserstoffs. Man zerreibt das Bromuran mit dem Alkohol, filtrirt und setzt den Aether in kleinen Portionen und unter stetem Schütteln zu. Die Flüssigkeit muss ganz klar sein. Dann setzt man auch die Collodionwolle in kleinen Portionen zu, und schliesslich die Bromwasserstoffs. (unter fortwährendem Umrühren). Die Trübung der alkoholischen Auflösung ist nicht zu vermeiden, schadet aber auch nicht, da die ungelösten, meist dem Uranoxyd beigemischten fremden Stoffe abfiltrirt werden. In der alkoholischen Lösung entsteht zuweilen ein in Alkohol unlöslicher, in Wasser löslicher Niederschlag; der Zusatz von Bromwasserstoffs. verhütet dessen Bildung. Das Silberbad besteht aus 1000 C.-C. destillirten Wassers, 150 Grm. geschmolzenen salpeters. Silberoxyds und 3 C.-C. reiner Salpetersäure. Die Platten bleiben $^1/_4$ Stunde in dem Bade; dann werden sie vorsichtig abgewaschen und in die Präservirungslösung getaucht, die aus folgenden zwei Lösungen besteht: Nr. 1.: 250 C.-C. Wasser, 5 Tropfen Salpeters. und 10 Grm. Tannin; Nr. 2: 250 C.-C. Wasser, 5 Grm. Gummi, 1 Grm. Galluss. Man filtrirt jedes für sich, giesst Nr. 2 in Nr. 1 und filtrirt nochmals. Nachdem man die Platten eingetaucht hat, setzt man sie in das Abtropfgestell. Sie behalten ihre Empfindlichkeit. Die Belichtungszeit variirt nach Chardon zwischen 10 und 60 Secunden.

Zum Entwickler braucht man drei Lösungen: Nr. 1 : 500 C.-C. Wasser, 50 Grm. kohlens. Ammon; Nr. 2 : 100 C.-C. Wasser, 10 Grn. Bromkalium; Nr. 3 : 100 C.-C. Alkohol, 10 Grm. Pyrogalluss. Um eine Platte von 27 × 21 Cm. zu entwickeln, mischt man in einer Schale 400 C.-C. Wasser mit 100 C.-C. Nr. 1 u. 3—5 C.-C. Nr. 2. In dies Bad taucht man die Platte, ohne sie vorher abzuspülen; darauf nimmt man sie heraus, um dem Bade 4—5 C.-C. von Nr. 3 zuzusetzen. Die Entwickelung dauert nicht länger als 1/4 Stunde; wenn das Bild gekommen ist und nicht die genügende Kraft hat, setzt man dem Bade noch 50 C.-C. der Lösung Nr. 1 zu. Da die Negativs beim Trocknen bedeutend an Intensität zunehmen, darf man sie nicht gar zu kräftig entwickeln. (Phot. Arch. **13.** 141.)

Herm. Vohl, Ueber die *Kali- oder Schmierseifen*, ihre Verfälschungen, und die daraus beim Gebrauch entstehenden Nachtheile. (Arch. Pharm. **201.** 141.)

A. Reimer, Studien zur *wissenschaftlichen Begründung der Gerberei.* (Polyt. J. **205.** 143 und 248.)

R. Wagner, Beiträge zur *Technologie der Gerbstoffe.* (Pol. J. **205.** 137.)

L. Haecker, Ueber das *Maisbier.* (Arch. Pharm. **201.** 122.)

Ueber Buttersäuren verschiedenen Ursprunges,

von

Carl Grünzweig.

Um die bekannten Buttersäuren verschiedenen Ursprungs auf ihre Constitution zu untersuchen resp. zu ermitteln, welche Normal- und welche Isobuttersäure sind, unternahm es Vf., zunächst noch einmal die Eigenschaften beider Säuren zu prüfen, um durch Zahlen ausdrückbare Unterschiede zu erhalten, welche die Identificirung der betreffenden Säuren möglich machen, auch wenn nur kleine Mengen zu Gebote stehen. Er fand solche Unterschiede hauptsächlich in den Löslichkeitsverhältnissen der leicht darzustellenden Kalk- und Silbersalze. Als Vergleichsobjecte benutzte er einerseits die durch Oxydation von Gährungsbutylalkohol erhaltene Isobuttersäure, andererseits von Merck in Darmstadt bezogene Normalbuttersäure.

Die *Normalbuttersäure* destillirte zwischen 180 u. 172° bei 715 Mm. Durch häufig wiederholte fractionirte Destillation der mit Phosphorsäureanhydrid vollkommen entwässerten Flüssigkeit wurde eine Säure gewonnen, deren Siedepunkt zwischen 157 u. 160° bei 716 Mm. Barometerstand lag, und welche sowohl nach den Resultaten der Elementaranalyse, als auch nach den Silberbestimmungen in drei durch fractionirte Sättigung mit kohlens. Silber erhaltenen Silbersalzen reine Buttersäure war. Sie stellte in diesem reinen Zustande ein farbloses, leicht bewegliches, der Essigs. ähnlich riechendes, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbares Liquidum dar. Die Oxydationsproducte dieser Säure sind dieselben, wie die der Isobutters., nämlich Essigs., Kohlens. und Wasser (nicht wie Veiel angiebt *Buttersäureäthyl-* resp. *Propylester*).

Das *Silbersalz*, $Ag.Θ_4H_7Θ_2$, krystallisirt beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung in dendritenartig gruppirten Nadeln, bei freiwilligen Verdunstem in monoklinoëdrischen Prismen. Ist dagegen die Säure nicht ganz rein, enthält sie z. B. Essigs., so bilden sich unter dem Mikroskope betrachtet moosartige Verzweigungen, welche zu Kugeln gruppirt erscheinen. War die Säure dagegen mit einer höheren Homologen verunreinigt, so bilden sich mehr warzige Formen. — Das *Kalksalz*, $Ca(Θ_4H_8Θ_2)_2 + H_2Θ$, krystallisirt nach Chevreul in sehr dünnen, vollkommen durchsichtigen Prismen oder Nadeln und ist in kaltem Wasser leichter als in warmem löslich, indem es beim Erwärmen der kalt gesättigten Lösung auskrystallisirt. Nach des Vf's. Beobachtung setzt die Lösung dieses Salzes bei freiwilliger Verdunstung rhombische Blättchen ab, welche an der Luft und über Schwefels. unverändert bleiben, aber 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das sie bei 100° verlieren. Die Form der Krystalle beim Ausscheiden in der Wärme fand Vf, in Uebereinstimmung mit Pelouze und Gélis, als keilförmige rhombische Prismen, welche sich besonders beim Beginn ihrer Bildung in einer Glasröhre, die man allmälig im Wasserbade erhitzt, leicht als solche erkennen lassen. Eine nicht ganz gesättigte Lösung scheidet erst dann Krystalle aus, wenn man vorher die überschüssige Menge Wasser durch Abdampfen entfernt hat, und zwar reichen schon geringe Mengen Wasser hin, die Ausscheidung zu verhindern. — Das *Strontiansalz*, $Sr(Θ_4H_7Θ_2)_2 + H_2Θ$ krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in abgeplatteten durchsichtigen Prismen des monoklinoedrischen Systems. — Das *Zinksalz*, $Zn(Θ_4H_7Θ_2)_2 + 2H_2Θ$, krystallisirt in durchsichtigen abgeplatteten Prismen des monoklinoedrischen Systems. Es verwittert leicht an der Luft und wird dadurch matt und undurchsichtig. Seine Eigenschaft, sich in wässriger Lösung beim Erwärmen zu zersetzen, und ein basisches Salz abzuscheiden, hat Chevreul schon erwähnt. Ueber Schwefels. verliert es vollständig sein

Krystallwasser, bei 100° geht allmälig Butters. fort. Nach LABOQUE schmilzt das krystallisirte Salz bei 100°, das entwässerte bei 140°. Vf. konnte diesen Unterschied nicht beobachten. Das krystallisirte Salz verwitterte ohne zu schmelzen und erst bei stärkerem Erhitzen gegen 150° fängt es an zu schmelzen, was am besten beim Erhitzen über der Lampe in einem Rohre zu bemerken ist. — *Normalbuttersaurer Isobutylester* wurde durch Zusammenbringen gleicher Gewichtstheile Normalbuttersäure, Isobutylalkohol und conc. Schwefels. dargestellt. Schon bei 100° findet ziemlich bedeutende Entwickelung von schwefliger Säure statt und wurde daher das Gemenge bei 60—70° ca. 12 Stunden lang digerirt. Der mit Chlorcalcium getrocknete Ester zeigte einen Siedepunkt von 150—153° (unc.) bei 722 Mm.

Isobuttersäure, aus gewöhnlichem Gährungsbutylalkohol durch Oxydation mit einer 8 procentigen Chromsäurelösung dargestellt, siedete nach häufiger Wiederholung der fractionirten Destillation bei 149—151° bei 718 Mm. (unc.). Sie geht bei der Oxydation, wie die normale Säure, vollständig in Kohlens., Essigs. und Wasser über. Das *Silbersalz*, $Ag.\Theta_4H_7\Theta_2$, krystallisirt beim Erkalten heiss gesättigter Lösungen, wie schon MORKOWNIKOFF beobachtete, in durchsichtigen tafelförmigen Blättchen. Bei Gegenwart von Essigs. erhält man eigenthümlich verzweigte Schuppen. Aus einer Lösung eines Gemenges von normalbutters. und isobutters. Silber krystallisirt (unter dem Mikroskope betrachtet) zuerst das Salz der Normals. heraus und erst zuletzt erscheinen die Blättchen des isobutters. Silbers. Das Salz enthält kein Krystallwasser. — Das *Kalksalz*, $\Theta a(\Theta_4H_7\Theta_2)_2 + 5\,H_2\Theta$, krystallisirt nach des Vf's. Beobachtungen (welche mit denen von MORKOWNIKOFF übereinstimmen) aus heisser Lösung in mikroskopisch feinen Nadeln und durch freiwillige Verdunstung in grösseren Krystallen. Beide gehören dem monoklinischen Systeme an und haben auch gleiche Zusammensetzung. Die Krystalle verwittern mit der Zeit. Bei 100° sowie auch über Schwefels. verlieren sie ihr Krystallwasser vollständig. — Das *Strontiansalz*, $Sr(\Theta_4H_8\Theta_2)_2 + 5\,H_2\Theta$, stimmt in Zusammensetzung und Krystallform mit dem Kalksalze überein. Die heisse Lösung scheidet beim Erkalten ebenfalls die feinen mikroskopischen Nadeln aus. Auch das Verhalten über Schwefels. und an der Luft ist dasselbe wie beim Kalksalze. — Das *Zinksalz*, $Zn(\Theta_4H_7\Theta_2)_2 + H_2\Theta$, lässt sich nur bei Zusatz von überschüssiger Säure krystallisirt erhalten. Es krystallisirt dann in feinen monoklinoedrischen Prismen, löst man diese in Wasser, so krystallisiren sie in Wärzchen, welche sich erst auf Zusatz von Säure wieder vollständig lösen. Die Prismen verwittern sehr leicht und verlieren Säure. Einmal getrocknet lösen sie sich nicht mehr vollständig in Wasser. Beim Kochen zersetzt sich die Lösung sehr rasch, unter Bildung eines basischen Salzes. — *Isobutylester* wurde in gleicher Weise dargestellt, wie der normalbutters. Isobutylester. Im Geruch ist kein grosser Unterschied. — In folgender Tabelle (s. nächste Seite) sind die Resultate übersichtlich zusammengestellt.

Vf. hat nun die Buttersäure aus der Kuhbutter, ferner die bei der Oxydation des Coniins und die aus Johannisbrod dargestellte geprüft und Folgendes festgestellt: Die Buttersäure aus der Kuhbutter ist Normalbutters. Auch die aus dem Coniin erhaltene Säure ist Normalbutters. und es unterliegt wohl kaum einem Zweifel, dass in dem Coniin das normale Radical Θ_4H_8 enthalten ist; wenn das synthetisch (nach SCHIFF) dargestellte Coniin geringe Verschiedenheit von dem natürlichen zeigt, so ist dies wohl auf andere Ursachen zurückzuführen. Die Butters. aus dem Johannisbrod endlich ist Isobuttersäure. (Es wurden ausserdem im *Johannisbrode* noch *Ameisensäure*, ziemlich viel *Essigsäure*, etwas *Capronsäure* und *Benzoësäure* aufgefunden und zwar alle im freien Zustande.) Durch diesen Nachweis wurde zum ersten Male dargethan, dass die Isobuttersäure in der Natur vorkommt. Dass sich dieselbe im Johannisbrod nicht durch Gährung gebildet haben kann, wie MARSSON vermuthet hat, konnte schon nach den bisherigen Erfahrungen über Gährungsbuttersäure als ziemlich sicher vorausgesetzt werden. Vf. hat es übrigens noch durch folgenden Versuch direct dargethan.

Eine durch Destillation vollständig erschöpfte Portion Johannisbrod wurde unter Zusatz von Käse und Kreide in Gährung versetzt. Der Verlauf war der gewöhnliche der Buttersäuregährung. Die Säure wurde nach der Methode von BENSCH gewonnen. Das Kalksalz wurde mit kohlens. Natron in das Natronsalz umgewandelt und dieses mit Schwefels. destillirt. Der Geruch des Destillates war der der Normalbuttersäure.

v. GORUP-BESANEZ hat in den schon ziemlich alten Früchten des Seifenbaumes (Sapind. saponaria) ebenfalls Buttersäure aufgefunden, und hielt es für möglich, dass diese Säure auch in den alten Tamarinden enthalten sei. Da die Tamarinden viel Weinsäure enthalten und NÖLLNER die Butteressigs. aus Weinsäure sich bilden sah, da ferner eine Lösung von Weinsäure nach einiger Zeit eine beträchtliche Menge von Essigs. enthält, da endlich sowohl Ameisensäure als Butters. unter dem Einflusse oxydirender Agentien sowie von Fermenten aus der Weins. sich bilden können; so

	Normalbuttersäure	Isobuttersäure
Siedepunkt.	157—160° bei 716 Mmtr. (unc.)	149—151° bei 718 Mmtr. (unc.)
Silbersalz, Zusammensetzung.	$AgC_4H_7O_2$.	Ebenso.
Krystallform.	Dendritenartig gruppirte Nädelchen.	Tafelförmige Blättchen.
100 Thle. Wasser lösen	bei 16° 0,413 Thle.	bei 16° 0,928 Thle.
Kalksalz, Zusammensetzung.	$\left.\begin{matrix}C_4H_7O_2\\C_4H_7O_2\end{matrix}\right\} Ca + H_2O$.	$\left.\begin{matrix}C_4H_7O_2\\C_4H_7O_2\end{matrix}\right\} Ca + 5H_2O$.
Krystallform.	Rhombische Blättchen beim freiwilligen Verdunsten. Keilförmig rhombische Prismen beim Erwärmen auf 30—40°.	Monoklinoëdrische Nadeln.
100 Thle. Wasser lösen	bei 22° 19,61 Thle.	bei 18° 36,0 Thle.
Strontiansalz, Zusammensetzung.	$\left.\begin{matrix}C_4H_7O_2\\C_4H_7O_2\end{matrix}\right\} Sr + H_2O$.	$\left.\begin{matrix}C_4H_7O_2\\C_4H_7O_2\end{matrix}\right\} Sr + 5H_2O$.
Krystallform.	Abgeplattete monoklinoëdrische Prismen.	Monoklinoëdrische Nadeln.
100 Thle. Wasser lösen	bei 20° 39,2 Thle. bei 22° 40,2 Thle.	bei 17° 44,1 Thle.
Zinksalz, Zusammensetzung.	$\left.\begin{matrix}C_4H_7O_2\\C_4H_7O_2\end{matrix}\right\} Zn + 2H_2O$.	$\left.\begin{matrix}C_4H_7O_2\\C_4H_7O_2\end{matrix}\right\} Zn + H_2O$.
Krystallform.	Monoklinoëdrische Prismen.	Monoklinoëdrische Prismen.
100 Thle. Wasser lösen	bei 16° 10,7 Thle.	bei 19,5° 17,3 Thle.
Isobutylester, Siedepunkt.	150—153° bei 722 Mmtr. Barom.	144—147° bei 722 Mm. Barom.
Spec. Gew.	bei 0° 0,87980 16° 0,86635 98,4° 0,81838.	0,87519 0,86064 0,81192.

habe die Annahme nichts Unwahrscheinliches, dass die Weins. durch Sauerstoffaufnahme theilweise in Ameisensäure, Essigsäure und Butters. zerfällt. Da dem Vf. die Früchte des Seifenbaumes nicht zu Gebote standen, so musste er die Untersuchung auf die Tamarinden beschränken. Das Verfahren zur Darstellung der Säure der Tamarinden war dasselbe wie beim Johannisbrod. Die erhaltene Säure war in ihrem Geruche der Essigsäure auffallend ähnlich. Bei Darstellung des Silbersalzes erhielt man ebenfalls Reduction, wie v. Gorup-Besanez, nur nicht so bedeutend. Die Form sowie der Silbergehalt der Silbersalze waren die vom essigsauren Silber. Hier konnte Vf. also keine Buttersäure finden, vielleicht hatten die Tamarinden noch nicht das gehörige Alter. So viel geht aber aus diesen Versuchen hervor, dass die Tamarinden nicht wie das Johannisbrod fertig gebildete Buttersäure enthalten. (Ann. Chem. Pharm. 162. 193)

Technische Notizen.

Production von Edelmetallen, nach B. W. Raymond. In einem ausführl. Ber. (vergl. Burkart, C.-Bl. 1872. 587) bemerkt Vf. über obigen Gegenstand u. a., dass seine Mittheilungen über das Jahr 1869 (vergl. C.-Bl. 1871. 448) einige Irrthümer enthalten, über welche er zu spät Aufklärung erhalten habe, um solche noch vor dem Drucke berichtigen zu können. Er giebt deshalb nochmals eine Zusammenstellung des Jahres 1869 und dazu die Production des J. 1870:

In Colorado	im J. 1869	22500000	Doll.,	im J. 1870	25000000	Doll.
In Montana	„ „	9000000	„	„ „	9100000	„
In Idaho	„ „	7000000	„	„ „	6000000	„
In Utah	„ „	—	„	„ „	1300000	„
In Arizona	„ „	1000000	„	„ „	800000	„
In Oregon u. Washington	„ „	3000000	„	„ „	3000000	„
In Colorado	„ „	} 4000000	„	„ „	3675000	„
In Wyoming	„ „		„	„ „	100000	„
In Nevada	„ „	14000000	„	„ „	16000000	„
In Neu-Mexico	„ „	500000	„	„ „	500000	„
An d. übrigen Punkten	„ „	500000	„	„ „	525000	„
Ueberhaupt also	im J. 1869	61500000	Doll.,	im J. 1870	66000000	Doll.

(B.- und Hüttenm.-Ztg. 31. 265.)

Roheisen-Production der ganzen Erde im J. 1871 (vergl. C.-Bl. 1871. 143.) Im Folgenden wird die Roheisenproduction der ganzen Erde im J. 1871, auf annähernde Schätzung begründet, in Tons à 200 Pfd. angegeben:

Grossbritannien	6,500,000	Norwegen und Schweden	280,000
Ver.-Staaten	1,912,000	Russland	330,000
Frankreich	1,350,000	Italien	75,000
Deutscher Zollverein	1,250,000	Spanien	72,000
Belgien	896,000	Andere Länder	200,000
Oesterreich	450,000	Sa.	13,315,000 T.

Danach hat Grossbritannien beinahe die Hälfte der Roheisenproduction der ganzen Erde im vergangenen Jahre geliefert. (Engin. and Min. Journ. 13. Nr. 14; B.- u. Hüttenm.-Z. 31. 267.)

Steinkohlen- und Braunkohlenproduction des Zollvereins im J. 1870. Steinkohlen wurden auf 560 Werken mit 124961 Arbeitern 527,955,390 Ctr. im Geldwerthe von 54,512,360 Thlr. gefördert. Braunkohlen wurden gewonnen auf 802 Werken mit 20821 Arbeitern 152,104,684 Ctr. zu einem Geldwerthe am Ursprungsorte von 7,351,039 Thlr. An diesen Productionen waren betheiligt:

	Steinkohlen				Braunkohlen			
Preussen mit	466,324,753	Ctr. zu	46,038,624	Thlr.	122,330,428	Ctr. zu	5,779,921	Thlr.
Sachsen mit	52,187,943	„	7,026,640	„	10,133,739	„	595,060	„
Bayern mit	7,225,074	„	1,109,948	„	630,093	„	37,178	„
Anhalt mit	—		—		9,219,482	„	434,217	„
Schaumburg-Lippe mit	1,705,525	„	267,767	„	—		—	
Thüringen mit	251,219	„	35,359	„	4,559,386	„	191,245	„
Braunschweig mit	29,135	„	1,445	„	4,406,558	„	219,771	„
Baden mit	231,703	„	32,573	„	—		—	
Grossherzogth. Hessen mit	—		—		733,303	„	86,230	„
Mecklenburg mit	—		—		91,700	„	7,417	„
Oldenburg mit	38	„	4	„	—		—	

(B.- und Hüttenm.-Ztg. 31. 257.)

Ein neues Normallicht für photometrische Messungen, welches J. C. Draper in Newyork empfiehlt, soll dadurch erzeugt werden, dass ein spiralförmiger Platindraht in einer Wasserstoffflamme zum Glühen gebracht wird. Der Platindraht hat 0,1 Mtr. Länge und wiegt 0,25 Grm., er wird zu einer Spirale von 5 Gängen zusammengewunden; die Spirale hat 4 Mmtr. äusseren Durchmesser. Der Rest des Drahtes wird dann parallel zur Achse der Spirale umgebogen und endigt mit einem Haken, an welchem das Ganze in der Flamme aufgehängt wird. Der Brenner hat eine kreisrunde Oeffnung von 1 Mmtr. Durchmesser. Der Platindraht wird so aufgehängt, dass er den Brenner nahezu berührt, und die Flamme so regulirt, dass der Draht weissglühend erhalten wird. Dr. behauptet, dass es durch Herstellung eines gleichmässigen Wasserstoffgas-Zuflusses leicht ist, ein

constantes Licht zu erhalten und dass dieses Licht sich für photometrische Messungen besser eignet als die gebräuchlichen Kerzen. (D. Ind.-Ztg. 1872. 328.)

Reinigen von Broncestatuen. Bei einer kürzlich angestellten genauen Untersuchung des Standbildes des Grossen Kurfürsten in Berlin ergab sich, dass die früher auf demselben befindliche grüne Patina nicht zerstört, sondern durch eine schwarze Schmutzschicht bedeckt war. Zur Beseitigung der deckenden Schicht wurde die Anwendung von Seifenlösung und Ammoniak versucht, jedoch ohne günstiges Resultat. Weber brachte nun verdünntes Aetzkali in Vorschlag und es ergab sich, dass bei Anwendung dieses Mittels die auf den Statuen haftende Schmutzschicht sich loslöste und die grüne Patina zum Vorschein kam. Gegen die Ansicht, dass des Aetzkali den grünen Ueberzug erst hervorrufe, spricht die Thatsache, dass gewisse Theile des Denkmals des Grossen Kurfürsten in gleicher Weise behandelt, sich nicht grün gefärbt haben, selbst bei Behandlung mit concentrirterem Kali. Das Kali bewies sich als wirksames Mittel selbst an scheinbar völlig schwarzen Statuen. Die nicht durch Kali zu beseitigenden schwarzen Schichten dürften von Schwefelkupfer herrühren, welches bereits früher an der Blücherstatue nachgewiesen war. (Pharm. C.-H. **13.** 319.)

Pariser Lack, nach N. Graeger. Man löst 1 Thl. guten Schellack in 3—4 Thln. Alkohol von 92 (Volum-)Procent in einer grossen Flasche auf dem Wasserbade auf und versetzt diese Lösung nach und nach mit soviel destillirtem Wasser, bis sich eine käseartige Masse abscheidet und die darüber stehende Flüssigkeit vollkommen klar erscheint; gewöhnlich braucht man, bis diese Scheidung eintritt, auf 3 Thle. 92procentigen Alkohols 1 Thl. Wasser. Man colirt das Ganze durch Leinwand, presst den Kuchen aus und filtrirt die vereinigten Flüssigkeiten durch Papiere, eine Operation, die äusserst schnell von statten geht; den Pressrückstand kann man noch einmal mit 67-procentigem Weingeist anrühren und dann auspressen, die Flüssigkeit filtriren und mit der zuerst erhaltenen vereinigen. Hierauf nimmt man die klare Lösung in eine kleine Destillirblase, destillirt allen Weingeist ab, nimmt das Harz heraus und trocknet es auf dem Wasserbade, bis es nicht mehr an Gewicht abnimmt. Das völlig getrocknete Harz wird in dem Doppelten seines Gewichtes absoluten Alkohols oder wenigstens in solchem von 96—98 p. c. aufgelöst und diese Lösung mit etwas feinem Lavendelöl parfümirt. Nach der gewöhnlichen Angabe ist der aus dem Schellack sich abscheidende Stoff von wachsartiger Natur; dies ist aber irrig, vielmehr hat man es mit einer eigenthümlichen Fettsäure zu thun. Dieselbe ist in der Wärme in Aether, Alkohol und Petroleum auflöslich und scheinet sich beim Erkalten wieder aus; mit den kohlens. Alkalien giebt sie seifenartige Verbindungen und würde sie sich, wo man viel davon erhält, mit anderen Fetten vermischt, recht gut in den Seifensiedereien verwenden lassen. (D. Ind.-Ztg. 1872. 336.)

Das australische Kautschuk (Coorongit). In der letzten Zeit kam aus Australien eine Substanz unter dem Namen Coorongit in den Handel, welche alle Eigenschaften des gewöhnlichen Kautschuks darbietet. Ihr Name rührt von ihrem Vorkommen in Coorong her, woselbst sie am Rande einer bedeutenden Landdepression in mässig dichten Schichten auf dem Sande liegend angetroffen wird. Nach Analysen von Bernays nähert sich die Substanz in ihrer Zusammensetzung einem Kohlenwasserstoff. (Journ. of Botany 1872. April; Der Naturforscher 1872. Nr. 23.)

Flüssiger Leim. Ausserordentlich guter flüssiger Leim lässt sich durch Auflösen von Leim in Salpetersäureäther herstellen. Der Aether löst nur eine gewisse Menge Leim auf, weshalb die Lösung niemals zu dick wird. Der Leim bekommt die Consistenz eines Syrups und haftet besser als mit heissem Wasser bereiteter. Am besten wird er, wenn man einige Stück fein geschnittenes Kautschuk zusetzt und die Lösung einige Tage, wiederholt umrührend, stehen lässt, wodurch das Präparat weit haltbarer als mit Wasser angefertigter flüssiger Leim wird. (Scientific Amerikan; N. Jahrb. Pharm. **37.** 368.)

Bibliographie.

Fittig, Prof. Dr. **Rud.,** Grundriss der Chemie. 1. Thl. Unorganische Chemie. gr. 8. (VII, 482 S.) Leipzig, Duncker u. Humblot. 2 Thlr.

Frankland (Edward), Lecture Notes for Chemical Students. Vol. 2, Organic Chemistry. 2nd edit. post 8 v. pp. 260, cloth. Van Voorst. 5 s.

Fresenius, Geh.-Hofr. Dir. Prof. Dr. **C. Remigius,** Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. Für Anfänger und Geübtere bearb. Mit in den Text eingedr. Holzst. 6. stark verm. und verb. Auflage. 2. Lfg. gr. 8. (S. 193—384.) Braunschweig, Vieweg u. Sohn., à 1 Thlr.

——— Chemische Untersuchung des Kränchens, Fürstenbrunnens, Kesselbrunnens und der neuen Badequelle zu Bad Ems. Im Auftrage der königl. Regierung zu Wiesbaden ausgeführt. gr. 8. (64 S.) Wiesbaden, Kreidel. 1/3 Thlr.

Fries, Lehr., **Aug. de,** der normale Harn. Eine physiologisch-chem. Betrachtung desselben. gr. 8. (31 S.) Bremen, Valett u. Co. 8 gr.

Geuther, Prof. **A.**, kurzer Gang in der chemischen Analyse. 3. verb. Aufl. gr. 8. (31 S.) Jena, Doebereiner. 6 gr.

——————, erste Uebung in der chemischen Analyse. 2. verb. Aufl. gr. 8. (42 S.) Ebendas. 6 gr.

Girard. Le Monde microscopique des eaux. Ouvrage orné de 68 vignettes. In -18, 246 p. Paris, imp. Claye; lib. J. Rothschild. Relié en toile. (20 juin.) 3 fr. 50 c.

Girardin. Leçons de chimie élémentaire appliquée aux arts industriels. 5. édit., entièrement refondue, avec fig. dans le texte. I. Chimie minérale. Métalloides. In -8°, VI—511 pag. Corbeil, impr. Crété fils; Paris, lib. G. Masson.

Graeger, Dr. **N.**, die Maass-Analyse oder die Bestimmung der chem. wicht. Körper auf volumetr. Wege. Handbuch f. Apotheker, Fabrikanten, Chemiker u. Solche, die sich mit der Chemie beschäftigen. Nebst einer Anleitung zur Untersuchung auf Trinkwässer, hauptsächlich mit Rücksicht auf ihre hygien. Beschaffenheit. 2. vermehrte Ausgabe. Mit 42 (lith.) Abbildungen (auf 3 Taf. in qu. Fol.) gr. 8. (X, 188 S.) Weimar, B. F. Voigt. 1¼ Thlr.

Graham-Otto's ausführl. Lehrbuch der Chemie. 4. umgearb. Aufl. 2. Bd. In 3 Abtheilungen. Anorgan. Chemie von weil. Med.-R. Prof. Dr. *Fr. Jul. Otto*, nach dem Tode des Vf. fortges. v. Med.-Assess. Prof. Dr. *Rob. Otto*. Mit zahlreichen in den Text eingedr. Holzst. und einer farb. Stahlstichtaf. 2. Abth. 12. Lfg. gr. 8. (S. 1073—1168.) Braunschweig, Vieweg und Sohn. à Lfg. ½ Thlr.

Grimaux, Chimie organique élémentaire, leçons professées à la Faculté de médecine. In -18 jésus, 383 p. Paris, imprimerie Martinet; lib. Germer Baillière. (12 avril.) 4 fr. 50 c.

Grouven, Dr. **Hub.**, Vorträge üb. Agricultur-Chemie m. bes. Rücksicht auf Thier-Physiologie. 1. Bd. 3. ganz umgearb. Aufl. gr. 8. (XXXVI, 471 S.) Köln, Hassel, geb. 2½ Thlr.

Günther, Siegmund, Studien zur theoretischen Photometrie. Inauguraldissertation. gr. 8. (III, 50 S.) Erlangen, Besold. ⅓ Thlr.

Gutekunst, K., Geognosie und Mineralogie Württembergs. Für Lehrer u. zum Selbstunterricht. gr. 8. (VI, 123 S.) Heilbronn. Scheurlen's Verlag. 12 gr.

Hager, Dr. **Herm.**, Untersuchungen. Ein Handbuch der Untersuchung, Prüfung und Werthbestimmung aller Handelswaaren, Natur und Kunsterzeugnisse, Gifte, Lebensmittel, Geheimmittel etc. Mit zahlreichen (eingedr.) Holzschn. 2. Bd. 3. Lfg. gr. 8. (S. 145—208.) Leipzig, E. Günther's Verlag. à ½ Thlr.

Handwörterbuch, neues, der Chemie. Auf Grundlage d. v. *Liebig*, *Poggendorff* u. *Wöhler*, *Kolbe* u. *Fehling* hrsg. Handwörterbuches der reinen u. angewandten Chemie und unter Mitwirkg. von mehreren Gelehrten bearb. und red. von Prof. Dr. *Herm.* v. *Fehling*. 1. Bd. Mit in den Text eingedr. Holzst. 4. 5. u. 6. Lfg. gr. 8. (S. 289—576.) Braunschweig, Vieweg u. Sohn. à 24 gr.

Harley (George), The Urine and its Derangements; with the application of Physiological Chemistry to the Diagnosis and Treatment of Constitutional as well as Local Diseases: being a Course of Original Lectures delivered at University College, London. Post 8vv. pp. 386. cloth. (Churchill.) 9 s.

Henkel, Prof. Dr. **J. B.**, Die Elemente der Pharmacie. Unter Mitwirkg. v. Prof. Dr. *G. Jäger* u. Doc. Dr. *W. Städel* hrsg. Mit zahlreichen (eingedr.) Holzschn. 13—15. Lfg. gr. 8. Leipzig, E. Günther's Verl. à ½ Thlr.

Heppe, Dr. **Gust.**, Vademecum d. prakt. Chemikers. Sammlung älterer und neuester Tabellen, Formeln und Zahlen aus dem Gebiete der Chemie, Physik u. Technologie. Ein Hand- und Hilfsbuch bei den Arbeiten im Laboratorio u. in chem. Fabriken zum Gebrauche für Apotheker, Brauer, Brenner etc. zusammengestellt. 2. Lfg. 16. (S. 65—128.) Leipzig, Kollmann. à ½ Thlr.

Hlasiwetz, Prof. Dr. **H.**, Anleitung zur qualitativen chem. Analyse. Zum Gebrauche bei den prakt. Uebungen im Laboratorium. 4. verm. Aufl. gr. 8. (38 S.) Wien, Czermak. ⅓ Thlr.

Hornstein, Lehr. Dr., **Ferd. Friedr.**, kleines Lehrbuch der Mineralogie. Unter Zugrundelegung der neueren Ansichten in der Chemie für den Gebrauch der höheren Schulen. Mit 153 Abbildungen auf 4 (lith.) Taf. (in qu. 4.) gr. 8. (VIII, 256 S.) Kassel, Fischer. cart. ⅚ Thlr.

Jahresbericht der naturforschenden Gesellschaft Graubündens. Neue Folge. 16. Jahrg. Vereinsjahr 1870—71. gr. 8. (256 S.) Chur, Hitz in Comm. 24 gr.

—— —— — über die Leistungen der chemischen Technologie f. d. J. 1871. Hrsg. v. Prof. Dr. *Rud. Wagner*. 17. od. Neue Folge 2. Jahrg. Mit 120 (eingedr.) Holzschn. gr. 8. (XV, 951 S) Leipzig, O. Wigand. 4⅔ Thlr.

——— ————, 28. und 29., der Pollichia, e. naturwissenschaftl. Vereins der Rheinpfalz. gr. 8. (LXXXVIII, 176 S. mit 2 Tab. und 2 lith. und chromolith. Tafeln in qu. Fol.) Dürkheim 1871, (Lang.) 1⅙ Thlr.

(Fortsetzung folgt.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 40. **Chemisches Central-Blatt.** 2. October 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Tyndall, Ueber die Identität von *Licht und strahlender Wärme.* (Chem. N. **25.** 218.)

Jamin und **Richard**, Ueber das *Gesetz der Abkühlung.* (C. r. **75.** 453.)

Ch. Tellier, Ueber die *Bestimmung des Nullpunktes der Thermometer.* Da Vf. mehrfach gefunden hat, dass Thermometer von anerkannt guten Fabrikanten doch den Nullpunkt nicht ganz genau zeigten, indem ihre Angaben einige Zehntel höher waren, kam er auf den Gedanken, dass wohl bei der gewöhnlichen Bestimmungsmethode das Eiswasser etwas wärmer sein mag als das schmelzende Eis. Er schlägt deshalb vor, ein unterkühltes Wasser herzustellen, das Thermometer einzutauchen und darauf das Wasser durch Einbringung eines Eiskrystalles zum Gefrieren zu bringen, wobei es bekanntlich die Temperatur 0° annimmt. (C. r. **75.** 579.)

Tacchini, Ueber ein bemerkenswerthes Auftreten von *Magnesium in der Chromosphäre der Sonne.* (C. r. **75.** 430; C.-Bl. 1872. 513.)

E. Vicaire, Ueber die *physische Constitution der Sonne.* (C. r. **75.** 527.)

Helmholtz, Ueber die *Theorie der Elektrodynamik.* (Monatsber. Berl. Akad. 1872. 248.)

3. Anorganische Chemie.

Ch. Th. Kingzett, Ueber das *Ozon.* Nach Houzeau scheidet der durch Behandlung von Bariumsuperoxyd mit Schwefelsäure freiwerdende Sauerstoff Jod aus Jodkalium ab. Vf. hat gefunden, dass auch aus vielen anderen Quellen erhaltener Sauerstoff eine gleiche Reaction ausübt, z. B. der durch Erhitzen von Quecksilberoxyd, durch Behandeln von Kaliumdichromat mit Schwefelsäure, durch Erhitzen von Mangansuperoxyd dargestellte. Der letztere Fall ist besonders deshalb interessant, weil man das Superoxyd bis zur Rothgluth erhitzen kann, ohne dem dabei freiwerdenden Sauerstoffe die oben erwähnte Reactionsfähigkeit auf Jodkalium zu rauben, während ja bekanntlich Ozon schon bei 300° diese Eigenschaft verliert. (Chem. News **25.** 242.)

F. Le Blanc bemerkt in Bezug auf die Mittheilung von A. und P. Thenard über das *Ozon* (C.-Bl. 1872. 609), dass er im Jahre 1854 die Entstehung von *Wasserstoffsuperoxyd* neben Ozon bei der Elektrolyse nachgewiesen habe [was übrigens schon 1853 durch Meidinger (Ann. Chem. Pharm. **88.** 57) gezeigt worden ist.] (C. r. **75.** 537.)

F. Sestini, Betrachtungen über die *Werthigkeit des Jods und des Stickstoffes.* Vf. versucht, sämmtliche Stickstoffverbindungen vom fünfwerthigen Stickstoffe abzuleiten. (Il Nuovo Cimento [2] **5.** u. **6.** 274; Ber. Chem. Ges. **5.** 640.)

Husson fils, Ueber *Jodstickstoff.* 2 Grm. Stärke wurden im Wasser mit überschüssigem Ammoniak vertheilt und 2 Grm. Jod hinzugesetzt. Es bildete sich alsbald Jodstick-

stoff, welcher sich niederschlug, während die Stärke vollkommen weiss blieb. Hierauf wurde das Gefäss der Luft ausgesetzt, wodurch der Jodstickstoff sich nach und nach zersetzte. Stickstoff wurde frei und zugleich blähte sich die Stärke auf, wurde gelblich, allmälig dunkler und zuletzt rein blau. Als man an Stelle der Stärke Senegalgummi anwendete, bildete sich ebenfalls Jodstickstoff, der sich allmälig unter Einwirkung des Sonnenlichtes zersetzte, ohne dass Stickstoff frei wurde. Die Gummilösung wurde während dessen grünlich und dick; Alkohol fällte daraus eine weisse Substanz, welche stickstofffrei war, aber etwas Jod enthielt. Vf. hatte gehofft, da bei der Einwirkung des Gummis kein Stickstoff frei wurde, eine stickstoffhaltige organische Verbindung, wohl gar Eiweiss, zu erhalten, sah sich indess in seinen Erwartungen getäuscht. Da er nun kein Eiweiss produciren konnte, so versuchte er wenigstens dasselbe durch Jodstickstoff zu „modificiren". Bringt man in einen Ballon 1 Grm. Jod und das Weisse eines Eies und fügt conc. Ammoniakflüssigkeit hinzu, so schlägt sich sofort Jodstickstoff nieder, während ein Theil des Eiweisses unlöslich wird. Dieses Magma erscheint zuvörderst grünlich und wird im Sonnenlichte allmälig roth, in demselben Maasse, wie sich Stickstoff entwickelt und Jod frei wird. Sobald der Jodstickstoff vollständig zersetzt ist, erscheint das niedergeschlagene Eiweiss als eine gelatinöse Masse, welche man abscheiden kann, wenn man eine conc. Kali- oder Natronlösung hinzusetzt. Der löslich gebliebene Theil ist klebrig und gelbbraun. In der Wärme geht er in ein Gelée über, welches, mehrere Male mit Alkohol und kaltem Wasser behandelt, Jodammonium abgiebt. Nach dem Auswaschen erscheint das Eiweiss aufgeschwollen. Es löst sich in siedendem destillirten Wasser und Alkohol und wird durch Alkohol von 90° sowie durch Säuren aus dieser Lösung gefällt. Ueberschüssige conc. Schwefelsäure löst den Niederschlag in der Kälte von Neuem und diese Lösung wird im Sonnenlichte roth in Folge von abgeschiedenem Jod. Auch durch Chlor wird Jod abgeschieden, welches hiernach wohl nicht an Stelle von Wasserstoff, sondern an Stelle von Schwefel in das Eiweiss eingetreten war. (C. r. **75**. 549.)

J. Hunter, Ueber den Einfluss der Temperatur auf *die Absorption von Gasen durch Holzkohle.* Die dichte Kohle der Kokusnussschale zeigt eine fortwährende Abnahme der Absorptionsfähigkeit für Ammoniakgas, wenn man die Temperatur allmälig von 0° auf 55° steigert; bei diesem Wärmegrade aber tritt eine Umkehr ein. Cyan zeigt für Temperaturen zwischen 0 und 80° ein ähnliches Verhalten. Wasserstoff und Stickstoff dagegen werden nur in unbedeutenden Mengen absorbirt. (Chem. News **25**. 284.)

J. P. Dunnington, Untersuchung eines *Rückstandes der Darstellung von Schwefelkohlenstoff* in einer eisernen Retorte. Derselbe bildete eine 33 Mmtr. dicke Kruste von verschiedenem Aussehen und bestand aus Schwefeleisen und metallischem Eisen. (Chem. N. **25**. 259.)

D. Page und **A. D. Keightley**, Ueber die Bestimmung der *Löslichkeit und der spec. Gewichte einiger Natron- und Kalisalze.* Die Vff. haben die Löslichkeit und das spec. Gew. gesättigter Lösungen von salpeters. Natron, salpeters. Kali, Chlornatrium u. Chlorkalium bei 15,6° C., ferner das spec. Gewicht eines jeden dieser Salze bei derselben Temperatur und endlich das spec. Gewicht und den Löslichkeitsgrad der genannten Salze bei Gegenwart eines jeden der übrigen bestimmt. (Chem. N. **25**. 249.)

T. E. Thorpe, Ueber ein *Trinatriumphosphat*, welches sich als Nebenproduct bei der Sodafabrication bildet. Dieses Salz ist dadurch ausgezeichnet, dass es vanadinsaures Natron und Fluornatrium enthält. Nach einer Analyse des Vf's. kommt ihm die Formel $2\,Na_3PO_4 + NaFl + 19\,H_2O$ zu. Ein ähnliches von Rammelsberg früher analysirtes Salz hatte die Formel $Na_3PO_4 + 10\,H_2O$. (Chem. N. **25**. 225.)

J. W. C. Davis, Zusammensetzung eines *krystallinischen Absatzes* aus einer Lösung von *Chlorammonium-Magnesium.* Die Analyse gab Zahlen für die Formel $MgCl_2 5 MgO + 13\,H_2O$. Durch lange fortgesetztes Waschen geht er in Magnesiahydrat, MgO,H_2O, über. (Chem. News **25**. 258.)

J. W. C. Davis, Zusammensetzung des *Niederschlages*, welcher durch Vermischen einer Lösung von *phosphorsaurem Ammoniaknatron* und *Chlorcalcium* entsteht. Der erhaltene Niederschlag war Anfangs flockig und wurde dann krystallinisch. Die Analyse ergab eine Zusammensetzung, welche der Formel $Ca_2H_2P_2O_8 + 4\,H_2O$ entspricht. Durch langes Auswaschen giebt er etwas Phosphorsäure. (Chem. N. **25**. 258.)

George E. Davis, Analyse eines krystallinischen *Zinksalzes*, welches sich auf dem Zinke eines Leclanché'schen Elementes abgesetzt hatte. Diese Krystalle waren durchscheinend weiss und gehörten dem tetragonalen Systeme an. Die Analyse ergab die Formel ZnH_2O_2,NH_4Cl. (Chem. N. **25**. 265.)

M. M. Pattison Muir, *Löslichkeit von Blei in einigen Salzlösungen.* Nach des Vf's. Bestimmungen haben Nitratlösungen das grösste Löslichkeitsvermögen für blankes Blei; Carbonate und Sulphate üben eine schützende Wirkung aus, wenn sie in Wasser, das Nitrate enthält, vorhanden sind. (Chem. N. **25**. 283.)

E. Purgotti, Einwirkung von *alkalischen und erdalkalischen Sulphiden und Hyposulphiten auf Quecksilbersalze.* Schiff, der über diese Arbeit berichtet, hebt aus derselben

hervor, dass gelbes Quecksilberoxyd aus den Lösungen der betreffenden Magnesiasalze Magnesiahydrat abscheidet, wahrscheinlich unter Bildung von Doppelsalzen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 640.)

M. M. Pattison Muir, Ueber ein *Doppelsalz von Schwefelgold und Schwefelsilber*. Ein solches wurde erhalten, als Vf. Versuche anstellte, Gold und Silber durch Behandlung mit Schwefel zu trennen. Die Analyse des Salzes ergab die Formel $2Au_2S_3,5Ag_2S$. Es besitzt krystallinische Structur, ist spröde und hat ein spec. Gew. von 8,159. Es lässt sich an der Luft unverändert erhitzen und giebt, mit Soda geschmolzen, eine Gold- und Silberlegirung. Durch lange fortgesetztes Kochen in conc. Salpetersäure wird fast alles Silber gelöst; vollkommene Lösung des letzteren erreicht man durch längeres Erwärmen mit conc. Schwefelsäure und darauf folgende Behandlung mit kochendem Wasser. (Chem. News **25**. 265.)

4. Organische Chemie.

Otto Richter, Ueber die successive Einwirkung von *Natrium und Jodäthyl auf Essigäther*; kritisch beleuchtet u. interpretirt gemäss den Principien der Typo-Nucleus-Theorie! (Chem. N. **25**. 208. 219. 235.)

H. Schiff, Ueber das *Drehungsvermögen des aus Cymol dargestellten Terpentinöls* (vgl. Louguinine u. Guareschi, C.-Bl. 1872. 420.) Durch Fractioniren der Rückstände von der Untersuchung der genannten Chemiker wurde nachgewiesen, dass das Drehungsvermögen des Productes in der That dem unter 165° siedenden Antheile zukommt. (Ber. Chem. Ges. **5**. 641.)

V. Meyer und **C. Wurster**, Ueber einige *Abkömmlinge des festen Dibrombenzols*. Durch Einwirkung von Ammoniak auf *Nitrodibrombenzol* (erhalten durch Kochen von krystallisirtem Dibrombenzol mit rauchender Salpetersäure) erhielten die Vff. *Bromnitroamidobenzol* nach $C_6H_3(NO_2)Br_2 + 2NH_3 = NH_4Br + C_6H_3(NH_2)(NO_2)Br$. Die Ersetzung des noch intact gebliebenen Bromatoms gelang nicht. Bei längerem Erhitzen der Substanz mit alkoholischem Ammoniak bleibt diese unverändert, bei Anwendung noch höherer Temperatur wurde sie verkohlt. Das Bromnitroamidobenzol bildet schöne orangefarbene, verfilzte Nadeln, welche bei 104,5° C. schmelzen und ohne Zersetzung sublimirbar sind. Beim Destilliren mit Wasser wird die Substanz reichlich verflüchtigt. In Alkohol, Aether ist sie leicht, in kaltem Wasser wenig löslich, während sie von heissem Wasser leichter gelöst wird; die siedende wässrige Lösung des Körpers bildet eine goldgelbe Flüssigkeit. Eigenthümlich ist das Verhalten der Substanz gegen Säuren. Obwohl dieselbe keine basischen Eigenschaften besitzt (keine Salze bildet), löst sie sich in conc. Salzs. und Salpetersäure leicht u. vollständig auf und wird durch Wasserzusatz wieder abgeschieden. In verdünnter Salzs. löst sie sich beim Kochen auf und krystallisirt beim Erkalten in schönen Nadeln, welche indessen kein salzs. Salz, sondern unveränderte Substanz sind. Auch durch langsames Verdunsten der Lösung in conc. Salzs. wurden Krystalle der unveränderten Substanz erhalten. Die salzs. Lösung des Bromnitroamidobenzols ertheilt einem Fichtenholzspahne eine gelbe Farbe, welche an der Luft alsbald in Roth übergeht. Die kochende wässrige Lösung färbt Wolle und Seide schön gelb und diese Farbe wird durch Seifen nicht entfernt. Was die Stellung der Seitenketten betrifft, so ergiebt sich dieselbe durch folgende Betrachtung. Da das feste Dibrombenzol (1,4) ist, so ist das nitrirte feste Dibrombenzol 1, 2, 4. Da nun nur das eine der beiden Bromatome durch NH_2 ersetzbar ist und diese Ersetzbarkeit durch den Eintritt der Nitrogruppe bedingt ist, so darf man annehmen, dass das dem NO_2 zunächst stehende Bromatom das ersetzbare ist, hiernach ergiebt sich für das Amidonitrobrombenzol die Stellung $1(NH_2),2(NO_2),4(Br)$. — Die Vff. knüpfen hieran Betrachtungen über die Constitution der *isomeren Phenylendiamine*. Löst man Bromnitroamidobenzol und bringt granulirtes Zinn dazu, so lässt sich aus dem Producte, nach der Uebersättigung mit Soda, durch Schütteln mit Aether eine röthliche Krystallmasse abscheiden, welche mit Salzsäure ein schön krystallisirendes Salz giebt. Dieses mit Natriumamalgam behandelt, liefert Phenylendiamin, $C_6H_4(NH_2)_2$, welches in schönen, stark glänzenden, Anfangs blendend weissen, bald aber gelb werdenden, bei 99° schmelzenden Blättchen erhalten wurde. Die Entstehungsweise bestätigt die schon aus den Griess'schen Untersuchungen gefolgerte Ansicht, dass das bei 99° schmelzende Phenylendiamin die NH_2-Gruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen gebunden enthält. (Ber. Chem. Ges. **5**. 632.)

J. Creuse, Ueber *Sulphocarbolsäure und deren Salze*. Nach dem Vf. besteht diese Säure aus 3 Aeq. Schwefelsäure und 1 Aeq. Carbolsäure. Um bei der Vereinigung der Carbolsäure mit der Schwefelsäure keinen Verlust zu erleiden, muss man auf 1 Aeq. der ersteren 6 Aeq. der letzteren nehmen. Die Salze dieser Säure bestehen aus 2 Aeq. Säure und 3 Aeq. Base. Man soll zu ihrer Darstellung am besten 188 Grm. reiner Carbolsäure, 6,07 Grm. reiner Schwefelsäure (von 79 p. c.) und 636 Grm. kohlens. Baryts nehmen. Nachdem die Carbolsäure geschmolzen, setzt man die Schwefelsäure in kleinen Portionen zu, stellt die Mischung so lange warm, bis aller Geruch nach Carbolsäure verschwunden ist, verdünnt hierauf mit dem achtfachen Volumen Wasser, sättigt mit kohlens. Baryt, kocht auf und

filtrirt. Das Filtrat darf weder durch Schwefelsäure, noch durch schwefels. Baryt eine Trübung erleiden. Da der kohlens. Baryt blos die freie Schwefelsäure beseitigen soll, so wird es zuweilen nöthig sein, wegen der Schwankungen der Schwefelsäure, entweder dem Filtrate ein wenig Barytcarbonat oder Schwefelsäure zuzusetzen, um die angegebene Bedingung zu erfüllen. Zuletzt verdunstet man die Flüssigkeit in gelinder Wärme und bei abgehaltenem Lichte zur Krystallisation. Die reine Sulphocarbolsäure ist farblos, geruchlos, in Wasser, Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse löslich und scheint keine antiseptischen Eigenschaften zu besitzen, da ihre wässrige Lösung bei warmem Wetter binnen 48 Stunden schimmlig wird. Salpetersäure zersetzt sie, besonders in der Hitze, unter Bildung von Pikrinsäure und Freiwerden von Schwefelsäure. — *Sulphocarbolsaures Natron.* Man sättigt die Säure mit Soda und verdunstet zur Krystallisation. Es ist luftbeständig, geruch- und farblos, röthet sich am Sonnenlichte, löst sich leicht in Wasser, weniger in Weingeist, gar nicht in Aether und schmeckt wie Glaubersalz. Eine Verunreinigung mit schwefels. Natron wurde durch salpeters. Baryt ermittelt. — *Sulphocarbolsaures Zinkoxyd.* Durch Sättigen der Säure mit frisch gefälltem kohlens. Zinkoxyd und Verdunsten bereitet. Krystallisirt in flachen Prismen, ist geruchlos, ganz oder fast farblos, schmeckt fast wie Zinkvitriol, löst sich in Wasser und Weingeist und wird am Sonnenlichte leichter als das Natronsalz geröthet. Die verdünnte wässrige Lösung schimmelt ebenfalls bei warmem Wetter. Auf ähnliche Weise können die übrigen Salze auch dargestellt werden. (Amer. Journ. of Pharm. [4] **1.** 10.)

Greville Williams, Ueber *Chinolin* und *Leukolin.* Vf. war nicht im Stande, den von Ballo beobachteten Niederschlag zu erhalten, wenn schwefels. Leukolin mit chroms. Kali behandelt wird, und ebenso wenig fand er die Behauptung, dass Jodamyl mit Leukolin einen mit dem Chinolinblau scheinbar identischen violetten Farbstoff liefert, bestätigt. Im ersteren Falle erhielt Williams eine gelbe ölige Schicht, im anderen eine schmutzige blasse, rothe Färbung. Vf. meint, Ballo hätte mit unreinem Leukolin gearbeitet; Kohlentheer dürfte nebst Chinolin manchmal auch Leukolin enthalten. (Chem. News **25.** 284; Ber. Ch. Ges. **5.** 536.)

H. T. Brown, Ueber die *Elektrolyse von Zuckerlösungen.* Als Vf. eine wässrige Lösung von Traubenzucker durch den elektrischen Strom zersetzte, fand er unter den sich entwickelnden Gasen ausser Wasserstoff und Sauerstoff auch Kohlensäure und Kohlenoxyd; in der Lösung selbst fand sich Aldehyd, Essigsäure und etwas Ameisensäure. Vf. glaubt hieraus den Schluss ziehen zu dürfen, dass sich bei der Elektrolyse ursprünglich Alkohol gebildet habe. (Chem. News **25.** 249.)

C. O'Sullivan, Ueber *Umwandlungsproducte der Stärke.* Die Versuche von Musculus, Payen und Schwarzer über denselben Gegenstand unter dem Einflusse von Säuren und von Malzauszug wurden wiederholt und vom Vf. nur zum Theil richtig gefunden. Das Endproduct der Einwirkung von Malz auf Stärke, *Maltose*, ist ein mit Lactose isomerer Zucker, welcher ein Drittel weniger Kupferoxyd als eine entsprechende Menge von Dextrose reducirt und durch fortgesetzte Behandlung mit Säuren in Dextrose übergeführt wird. (Chem. News **25.** 250.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

F. Sestini, Vergleichende Analysen von *Maulbeerblättern.* (Ber. Chem. Ges. **5.** 640.)

Will. A. Tilden, Ueber das *Nataloin.* Diese in der Natal-Aloë vorkommende krystallinische Substanz wurde zuerst von Flückiger (C.-Bl. 1872. 117) untersucht, nach dessen Angaben das Nataloin bei der Oxydation keine Pikrinsäure liefern soll; Tilden dagegen hat, wie bereits früher (C.-Bl. 1872. 503), dem widersprochen. Ferner hat er, jedoch vergeblich, versucht, Chlor-, Brom- u. Nitrosubstitutionsproducte des Nataloins darzustellen; dagegen erhält man mit Chloracetyl eine in mikroskopisch kleinen rhombischen Tafeln u. Oktaëdern krystallisirende Verbindung, deren Analyse zur Formel $Θ_{37}H_{40}Θ_{17}$ führt. Dies ist die Formel für Nataloin, in welchem 6 Wasserstoffe durch 6 Acetyle ersetzt sind, $Θ_{25}H_{22}(Θ_2H_3Θ)_6Θ_{11}$. Mit Aetzkali geschmolzen, giebt das Nataloin Paraoxybenzoësäure u. β-Orcin; bekanntlich erhielt Hlasiwetz bei ähnlicher Behandlung von Socotrin Paraoxybenzoësäure und α-Orcin. (Chem. News **25.** 229.)

Will. A. Tilden, Darstellung von *Chrysaminsäure.* Hierzu bietet sich in der Aloë von Barbados eine ergiebige Quelle dar. Man verfährt dabei folgendermassen: Eine braune, aber nicht zu dunkle Barbados-Aloë wird mit dem sieben- bis achtfachen Gewichte siedenden Wassers, welches mit etwas Salzsäure angesäuert worden ist, geschüttelt. Man lässt die Flüssigkeit etwa 24 Stunden lang stehen, decantirt und dampft bis zur Syrupsconsistenz ein. Nachdem der Syrup 2 Tage gestanden hat, scheidet sich eine körnige Krystallmasse aus, die man durch Pressen von der dunkelfarbigen Mutterflüssigkeit trennt. So erhält man etwa 20—25 p. c. gelber Krystalle, für welche Vf. den Namen *Barbaloin* vorschlägt, zur Unterscheidung von Flückiger's Nataloin. Dasselbe giebt, nachdem es getrocknet, gepulvert und ungefähr mit der sechsfachen Menge rauchender Salpetersäure be-

handelt worden ist, hellgelbe Krystalle, aus welchen man leicht die Chrysaminsäure abscheidet. Dargestellt wurden das Kali-, das Blei- und das Barytsalz. (Chem. N. **25**. 244.)

T. L. Phipson, Ueber das *Noctilucin*. (C. r. **75**. 547.)

O. Schultzen, Die *Entstehung des Harnstoffes im Thierkörper*. Füttert man einen gut genährten Hund neben einer gewöhnlichen Nahrung mit so viel *Sarkosin* (Methylglykokoll), dass der N desselben dem N des täglich ausgeschiedenen Harnes entspricht, so verschwinden der Harnstoff und die Harnsäure vollständig aus dem Harne und es treten dafür eine Reihe neuer, wohl charakterisirter Substanzen auf, deren Constitution ein helles Licht auf die bisher unbekannten normalen Vorgänge des Stoffwechsels wirft. Vf. isolirte zuvörderst einen Körper von der Zusammensetzung $C_4H_8N_2O_3$, welcher mit einer heiss gesättigten Barytlösung im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, nach Gleichung $C_4H_8N_2O_3 + H_2O = NH_3 + CO_2 + C_3H_7NO_2$ in Kohlensäure, Ammoniak und Sarkosin zerfällt. Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass die Constitution dieses Körpers $H_2NCO-N\{(CH_3)(CH_2CO_2H)$ ist, d. h. der Körper ist einmal Harnstoff, an dessen einem N die beiden Wasserstoffe durch Methyl und Essigsäure ersetzt sind, oder zum Andern ein Sarkosin, an dessen N der Rest der Carbaminsäure hängt. Wenn man nun von der letzteren Anschauung ausgeht, so ergiebt sich von selbst folgende Betrachtung: Das Sarkosin, welches dem Körper zugeführt ist, findet auf seinem Wege durch denselben die Carbaminsäuregruppe vor und vereinigt sich mit derselben unter Austritt von Wasser zu dem oben beschriebenen substituirten Harnstoffe. Wenn man sich denkt, dass statt des Sarkosins einfach Ammoniak mit dieser Gruppe in Berührung tritt, so würde daraus der normale Harnstoff entstehen. Es ergiebt sich aus der Constitution der gleich zu besprechenden zweiten, im Harne aufgefundenen Verbindung, dass dieses wirklich der Vorgang im normalen Organismus ist. Diese zweite Verbindung ist nämlich eine Säure, deren Barytsalz die Formel $(C_3H_7N_2SO_4)_2Ba + 2H_2O$ hat. Dasselbe giebt beim Erhitzen mit überschüssiger Barytlösung schwefels. Baryt, Ammoniak und Sarkosin. Die Constitution der Säure ist also $H_2NS(O)_2N\{(CH_3)CH_2CO_2H)$, also eine Verbindung von Sulphaminsäure mit Sarkosin unter Wasseraustritt. Hier ist nun die Sulphaminsäure der Körper, den das Sarkosin vorgefunden hat; unter normalen Verhältnissen giebt die im Eiweiss präformirte Sulphaminsäure Schwefelsäure und Ammoniak, welches letztere sich mit der Carbaminsäure zu Harnstoff verbindet. Es ist von Interesse zu wissen, in welcher Form der Schwefel in den Eiweiss- und Leimkörpern enthalten ist. — Ausser den genannten beiden Körpern fanden sich in dem Harne noch eine Menge anderer wohl charakterisirter Körper, über deren Zusammensetzung Vf. indess aus Mangel an Zeit bisher keinen Aufschluss hat erhalten können. Vermuthlich sind dieses ebenfalls Verbindungen des Sarkosins mit anderen Producten der regressiven Metamorphose. Reicht man grössere Gaben Sarkosin bei Hühnern, welche bekanntlich den grössten Theil ihres N der Nahrung in Form von harnsaurem Ammon ausscheiden, so verschwindet die Harnsäure aus dem Harn vollständig und es entstehen leicht lösliche, wohl charakterisirte Verbindungen, mit deren Untersuchung einer von des Vf's. Schülern beschäftigt ist. Sie werden wahrscheinlich wichtige Aufschlüsse über die Constitution der Harnsäure geben. Wir haben also im Sarkosin ein Mittel, um die wichtigsten Stoffwechselveränderungen des thierischen Organismus allem Anscheine nach in ganz unschädlicher Weise hervorrufen zu können. (Ber. Chem. Ges. **5**. 578.)

P. Bert, Untersuchungen über den *Einfluss des barometrischen Druckes auf die Lebenserscheinungen*. Forts. zu C.-Bl. 1872. 503. Diese Fortsetzung der obigen Untersuchungen zeigt die Zusammensetzung der Blutgase bei Drucken, welche eine Atmosphäre übersteigen. Bei 4—5 Atmosphären zeigt das aus dem lebenden Thiere entnommene Blut bisweilen, bei 7 Atmosphären stets eine mehr oder weniger lebhafte Entwicklung von ausserordentlich feinen Gasblasen. Diese bleiben isolirt, weil sie in dünne Hüllen von Fibrin eingeschlossen sind, welche sofort coaguliren. Die Zahl solcher Bläschen steht annähernd im Verhältnisse zu dem Drucke. Der Reichthum des Blutes an Sauerstoff nimmt mit dem Drucke zu, aber in weit geringerem Maasse, denn von 1 bis zu 10 Atmosphären beträgt die Zunahme nur 26,7 p. c. von dem Normalgehalte bei einer Atmosphäre. Wenn nun, wie durch frühere Versuche des Vf's. dargethan worden ist, Sauerstoff in grösseren Mengen giftig wirkt, so zeigt sich hier, dass die normale Menge des im Blute enthaltenen Sauerstoffes gar nicht sehr überschritten zu werden braucht, um eine solche giftige Wirkung hervorzubringen, und hieraus ergiebt sich wiederum, dass der Sauerstoff das stärkste Gift ist, welches wir kennen. Die Kohlensäuremenge wird durch Vermehrung des Druckes nicht sehr beeinflusst, während bei einer Verminderung des Druckes ihre Menge beträchtlich abnimmt. Der Stickstoff, welcher im Blute wohl nur im Zustande einfacher Lösung enthalten ist, nimmt mit dem Drucke beträchtlich zu. (C. r. **75**. 543.)

H. T. Brown, Ueber den *Einfluss des Druckes auf die Gährung*. Unter den Producten der alkoholischen Gährung bei gewöhnlichem Drucke findet man Stickstoff, Wasserstoff, einen Kohlenwasserstoff der Paraffingruppe und bisweilen Stickoxyd. Lässt man dagegen die Gährung unter niedrigerem Drucke (400—450 Mmtr.) verlaufen, so ist die Menge des Wasserstoffes bei Weitem grösser als unter gewöhnlichen Umständen, während die des

Stickstoffes abnimmt. Das letztere Gas tritt übrigens nur dann auf, wenn in der gährenden Flüssigkeit Eiweissstoffe enthalten sind, nicht aber bei Gegenwart von Ammoniaksalzen. Ein weiterer Unterschied der Gährung bei geringerem Drucke von der unter gewöhnlichen Umständen besteht darin, dass im ersteren Falle eine verhältnissmässig grosse Quantität von Essigsäure und Aldehyd auftritt. Stickoxyd fand sich nur, wenn in der gährenden Flüssigkeit ein Nitrat vorhanden war. (Chem. N. **25**. 249.)

Ramon de Luna, Einwirkung von *Kupfervitriol auf normalen Harn*. (C. r. **75**. 542.)

J. W. C. Davis fand in einer Probe des officinellen *Ferrum Hydrogenio reductum* eine Verunreinigung mit 1,287 p. c. *Blei*. (Chem. News **25**. 270.)

Dragendorff, Ueber einige in *Turkestan gebräuchliche Heilmittel*. (Pharm. Ztg. für Russland **11**. 420.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

M. H. Cochran, Zusammensetzung einiger *Jargone* und *Zirkone* von Ceylon. (Chem. News **25**. 283.)

F. P. Dunnington, Analyse eines *Genthits (Nickel-Gymnits)* aus Nord-Carolina. Das untersuchte Mineral hatte die Zusammensetzung 49,89 Kieselsäure, 22,35 Magnesia, 16,60 Nickeloxydul, 0,06 Eisenoxydul, 12,36 Wasser. Diese Zahlen stimmen nicht mit der Zusammensetzung des Genthits, $2[\frac{2}{3}(MgO,NiO) + \frac{1}{3}H_2O],SiO_2 + \frac{1}{3}H_2O$, das ist Gymnit, dessen MgO theilweise durch NiO ersetzt ist, überein, sondern sprechen mehr für die Formel eines Nickel-Aphrodits, $(MgO,NiO),SiO_2 + \frac{3}{4}H_2O$. (Chem. N. **25**. 270.)

F. P. Dunnington hat ein *Mineral* von Webster, Jackson Co., Nord-Carolina, untersucht, wonach demselben die Formel $2[\frac{1}{7}(FeO)_3,\frac{4}{7}(H_2O)_3,\frac{2}{7}Al_2O_3],3SiO_2 + \frac{5}{3}H_2O$, zukommt. Das Mineral ist dicht, mit unbestimmten Andeutungen einer faserigen Structur, mit erdigem Bruche von gelblichgrüner Farbe und grünlichweissem Striche; Härte ungefähr 1,25, spec. Gew. 2,30 bei 18°; vor dem Löthrohre unschmelzbar, beim Erhitzen im Glasröhrchen Wasser abgebend, durch Chlorwasserstoff in Säure zersetzbar. (Chem. N. **25**. 270.)

J. B. Adger hat einen *Talk* von Nord-Carolina mit folgenden Resultaten analysirt: 57,52 Kieselsäure, 33,76 Magnesia, 2,52 Thonerde, 0,64 Eisenoxydul und 6,01 Wasser, woraus sich die Formel $(\frac{5}{6}MgO + \frac{1}{6}H_2O),SiO_2 + \frac{1}{6}H_2O$ berechnet. (Chem. New. **25**. 270.)

J. B. Adger, Analyse eines *Zinnkieses* von Cornwall. Derselbe hatte die aussergewöhnliche Zusammensetzung $8(CuFeZn)S + 3SnS_2$. (Chem. News **25**. 259.)

T. E. Thorpe hat ein (nicht näher beschriebenes) Mineral von Sicilien untersucht und folgendermaassen zusammengesetzt gefunden: 52,71 Kieselsäure, 19,44 Eisenoxyduloxyd, 6,61 Kalk, 1,85 Magnesia, 19,09 Thonerde. (Chem. News **25**. 225.)

J. B. Hannay hat einen *magnetischen Sand vom Berge Aetna* untersucht. Derselbe besitzt ein spec. Gew. von 2,813, wird von Säuren kaum merklich angegriffen und besteht aus 52,71 Kiesels., 19,44 Eisenoxyduloxyd, 19,09 Thonerde, 6,61 Kalk und 1,85 Magnesia. (Chem. News **25**. 284.)

E. Sonstadt, Ueber die Gegenwart von *jods. Calcium im Meerwasser*. Forts. v. S. 343. (Chem. News **25**. 231. 241.)

7. Analytische Chemie.

B. J. Grosjean, Zur *Bestimmung des Stickstoffes*. (Chem. N. **25**. 205.)

John Parry, Ueber die *Bestimmung der Phosphorsäure* durch Molybdänsäure. Vf. wendet die Molybdäns. nicht in saurer, sondern in ammoniakalischer Lösung an, in einer Concentration von 40 Grm. auf 1 Liter Wasser. (Chem. N. **25**. 229.)

Th. Rob. Ogilvie bespricht die verschiedenen Methoden zur *Trennung der Phosphors.* von Eisenoxyd, Thonerde, Kalk u. Magnesia und beschreibt das Molybdänsäure-Verfahren genauer. (Chem. N. **25**. 277.)

F. A. Cairns, Anwendung von *Elliott's Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffes* in Thierkohle, Graphit, Anthracit etc. (Chem. N. **25**. 271.)

J. Biel, Ueber *Chinin-Prüfungen*. Durch einen, allerdings sehr derben Fall einer Verfälschung von Chinin. sulph. mit 10 p. c. entwässertem schwefels. Natron, in Zimmer'scher Verpackung ohne nachweisliche Verletzung, wurde Vf. veranlasst, controllirende Versuche über Chininprüfungsmethoden vorzunehmen. Er ist dabei zu dem Resultate gekommen, dass sowohl die C. Mann'sche als auch die G. Kerner'sche, jüngst wieder durch Apotheker Heintz in Erinnerung gebrachte Methode für die Praxis sich vollkommen eignen, weniger dagegen die Liebig'sche und Delfs'sche, welche nicht alle fremden Chinaalkaloide erkennen lassen. Mann's Prüfung beruht auf der verschiedenen Löslichkeit des Chininsalzes und der fremden Chinaalkaloide in Seignettesalzlösung und Glaubersalzlösung, lässt aber unentschieden, ob das durch letztere gelöste Alkaloid Cinchonin oder Cinchonidin ist. Da es nun sehr wünschenswerth ist, nicht nur die Verfälschung an sich, sondern auch die Art der-

selben möglichst festzustellen, lässt Vf. die Liebig'sche Prüfung der Mann'schen vorangehen und verfährt folgendermassen:

1. 1 Theil fragliches Chininsalz wird unter Zusatz von möglichst wenig Schwefelsäure in einem Probircylinder gelöst, 12 Thle. Aether hinzufliessen gelassen, mit Ammoniaküberschuss (2 Thle.) versetzt und umgeschüttelt: Eine weisse Trübung und krystallinischer Niederschlag zeigen Cinchonin an. 2. 1 Thl. Chininsalz wird bei 15° mit 20 Thln. Seignettesalzlösung (1 : 10) im Porcellanmörser gerieben, in einen Probircylinder filtrirt und auf 5 Thle. des Filtrates 1 Thl. Ammoniakflüssigkeit von 0,96 sp. Gew. zugesetzt: eine weisse Trübung der umgeschüttelten Mischung zeigt β-Chinidin an. 3. Der mit Seignettesalzlösung erschöpfte Rückstand wird endlich mit 20 Thln. Glaubersalzlösung (1 : 3) übergossen und auf 5 Thle. des erhaltenen Filtrates wiederum 1 Thl. Ammoniakpulver zugefügt: Eine weisse Trübung würde Cinchonidin anzeigen. — Kerner hat noch mehr Chinaalkaloide zum Gegenstande seiner Untersuchungen gemacht. Obgleich dem Vf. nicht alle von ihm berücksichtigten Alkaloide zu Gebote standen, trägt er doch kein Bedenken, aus den von ihm gemachten Beobachtungen auf die Richtigkeit der übrigen zu schliessen. Er empfiehlt denen, die mit Titrirapparaten versehen sind, die Kerner'sche Methode, die auf verschiedener Löslichkeit der frisch gefälltem Alkaloide in Ammoniakflüssigkeit gegründet ist, als scharf und leicht ausführbar. Die Möglichkeit, einen geringeren Gehalt als 10 p. c. an fremden Alkaloiden nachzuweisen, wird dadurch erhöht, dass dieselben bedeutend löslicher in säurefreiem Wasser sind, als Chininsalz an sich. Es bedürfen von der kalt gesättigten wässrigen Lösung der schwefels. Alkaloide an Amoniakflüssigkeit von 0,92 sp. Gew. um ausgeschieden und völlig klar gelöst zu werden:

		Löslichkeit		
5 C.-C.	Chininlösung	1 : 750	4 höchstens	5 C.-C. Ammoniaklösung
1 „	α-Chinidinlösung	1 : 225	10,7	„ „
1 „	β-Chinidinlösung	1 : 112	14,3	„ „
1 „	γ-Chinidinlösung	1 : 205	10,9	„ „
1 „	Cinchoninlösung	1 : 54	30,0	„ „
1 „	Cinchonidinlösung	1 : 110	16,0	„ „

Des Vf's. Versuche ergaben folgende Resultate: 1. *Chinin. sulphur. pur.* 5 C.-C. der kaltgesättigten, wässrigen Lösung brauchten 4 C.-C. Ammoniaklösung, die Lösung blieb selbst nach längerem Stehen klar. 2. *Chinin. sulph.* u. 10 p. c. *β-Chinidin sulphuric.* 5 C.-C. blieben auf Zusatz von 5 C.-C. stark trübe, weitere 4 C.-C. lösten den Niederschlag. Nach zwei Minuten war wiederum ein krystallinischer Niederschlag erschienen, der erst auf erneuten Zusatz von 10 C.-C. verschwand. 3. *Chinin. sulphur.* und 10 p. c. *Cinchonidin sulphur.* 5 C.-C. blieben bei Zusatz von 5 C.-C. opaliscirend, weitere 3 C.-C. lösten den Niederschlag, der aber nach 5 Minuten wieder erschien. 4. *Chinin. sulphur.* und 10 p. c. *Cinchonin. sulphur.* 5 C.-C. zeigten auf Zusatz von 5 C.-C. starken flockigen Niederschlag, der kaum nach Zusatz von 200 C.-C. wieder verschwand. (Pharm. Z. f. Russl. 11. 367.)

E. Lieventhal, Ein Beitrag für den *Nachweis des Coffeïns in den Theeblättern.* Der fein gepulverte Thee wird in einem Kölbchen mit der dreifachen Menge Chloroform übergossen und damit einige Minuten lang gekocht. Um hierbei einen Verlust an Chloroform zu vermeiden, ist es zweckmässig, das Kölbchen mit einem durchbohrten Kork, in welchem ein Glasrohr von einigen Fuss Länge eingefügt ist, zu verschliessen. Die durch das Rohr streichenden Chloroformdämpfe verdichten sich im oberen Theile des Rohres und fliessen dann in Tropfen in den Kolben wieder zurück. Nach den Abkühlen giesst man den Inhalt des Kolbens auf ein Filter, wäscht auf demselben so lange mit Chloroform nach, bis letzteres farblos abfliesst, giesst das Filtrat in ein weithalsiges Kölbchen, das mit einem Mohr'schen Kühlapparate verbunden ist, und lässt im Wasserbade das Chloroform vollständig überdestilliren. Der Destillationsrückstand wird unter Rühren mit einem Glasstabe mit destillirtem Wasser wiederholt ausgekocht, filtrirt und das Filtrat eingedampft, wobei das Coffeïn als krystallinische Masse zurückbleibt. Wenn man das Chloroform bei der Destillation bis auf die letzte Spur hatte übergehen lassen, so erhält man das Coffeïn so rein, dass damit die Farbenreaction mit Chlorwasser und Aetzammoniak ausgeführt werden kann. Nach dieser Methode ist es dem Vf. gelungen, aus 20 Grm. Thee so viel Coffeïn darzustellen, dass letzteres noch mit grosser Deutlichkeit durch die eben angeführte Reaction als solches erkannt werden konnte. Ein Versuch, nach diesem Verfahren das Coffeïn quantitativ zu bestimmen, gab ein ganz befriedigendes Resultat. Der Versuch wurde mit einem Thee angestellt, dem durch Extraction mit Wasser das Coffeïn vollständig entzogen worden war. 100 Gran dieses Thees wurden mit einem Gran Coffeinum purum gemischt und wie oben angegeben der Behandlung mit Chloroform und Wasser unterworfen. Es wurde dadurch genau so viel Coffeïn wiedererhalten, als dem Thee hinzugemischt worden war. (Pharm.-Z. f. Russl. 11. 369.)

J. A. Wanklyn, Ein neues *Erkennungsmittel gewisser animalischer Flüssigkeiten.* Dampft man solche Flüssigkeiten mit einem Ueberschusse von Kalilösung zur Trockne und

erhitzt eine Zeit lang bis auf 150°, so entweicht eine gewisse Menge von Ammoniak; wenn man dann den Rückstand mit einer alkalischen Lösung von übermangans. Kali kocht, so entwickelt sich eine weitere Menge von Ammoniak. Das Verhältniss zwischen diesen beiden Ammoniakentwickelungen ist bei verschiedenen animalischen Flüssigkeiten verschieden, so dass letztere darnach erkannt werden können. Es wurden auf diese Weise Urin, Milch, Blut, Eiweiss und Gelatine untersucht. (Chem. N. **25**. 284.)

8. Technische Chemie.

Tessié du Mothay's neues Verfahren zur *Fabrication von reinem Chlor und von Unterchlorigsäuresalzen.* In einer Retorte wird Braunstein oder ein Gemenge von Braunstein und Kalk zum Dunkelrothglühen erhitzt und Salzsäuregas darüber geleitet. Hierbei wird Chlor und Wasserdampf frei und in der Retorte bleibt Manganchlorür und Chlorcalcium. Dieser Rückstand wird nachher bei derselben Temperatur wie vorher mit einem Strom atmosphärischer Luft behandelt, wodurch das im Chlorcalcium und Manganchlorür enthaltene Chlor frei wird. Das so erhaltene Gasgemenge leitet man in Ballons aus Steinzeug, die ein Gemenge von Kalk und Manganoxydul enthalten, welches vorher durch Zersetzung von Manganchlorür mittels überschüssigen Aetzkalkes bereitet wird, indem man die entstehende Lösung von dem Manganoxydul abgiesst. Es bildet sich durch die vereinigte Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes und des Chlors ein Gemenge von Manganoxyd und Unterchlorigsäure, welch letztere sich mit dem Kalke verbindet. Das aus Mangansuperoxydhydrat, Chlorcalcium und unterchlorigs. Kalk bestehende Gemenge behandelt man nach der gewöhnlichen Weise mit flüssiger Säure, wobei sich in Folge der Einwirkung derselben einerseits auf das Mangansuperoxydhydrat, andererseits auf den unterchlorigs. Kalk Chlorgas entwickelt. In den Ballons bleibt ein Gemenge von Manganchlorür und Chlorcalcium zurück, welches man von Neuem mit überschüssigem Kalk behandelt und dadurch wiederum das oben erwähnte Gemenge von Manganoxydul, Chlorcalcium und Kalk erhält. Das gelöste Chlorcalcium wird abgelassen und es bleibt ein Gemenge von Manganoxydul und Kalkhydrat zurück, welches für weitere Operationen derselben Art aufbewahrt wird, indem es durch die Einwirkung von Chlor und atmosphärischer Luft wieder zu Mangansuperoxydhydrat, Chlorcalcium und flüssigem unterchlorigs. Kalk umgewandelt wird. (Chronique de l'Industrie 1872. 178; Pol. J. **205**. 356.)

Fr. Bode, Beiträge zur *Theorie und Praxis der Schwefelsäurefabrication*, mit besonderer Berücksichtigung des *Gerstenhöfer'schen Röstofens.* Wärmeentwickelung bei Verbrennung verschiedener Schwefelmetalle; Beleuchtung der dem Schüttofen gemachten Vorwürfe; Röstverhalten einiger Schwefelmetalle hinsichtlich ihrer Verröstung in Schüttöfen und nachfolgender Schwefelsäurefabrication; Verbesserungen an den Schüttöfen; Vergleichende Betrachtung einiger anderer Röstöfen (Olivier, Perret, Hasenclever und Helbig, Stetefeldt) für alleinige oder theilweise Verbrennung von klaren Schwefelkiesen oder anderen klaren Schwefelmetallen. (B.- u. Hüttenm.-Z. **31**. 315.)

A. Patera, Studien über den *Salzsiede-Process.* Die Versuche des Vf's. streben nach der Lösung folgender Aufgaben: 1. Es soll ein Speisesalz dargestellt werden, welches weniger mit den sogen. Nebensalzen verunreinigt ist. 2. Es ist dahin zu trachten, die Menge der Nebenproducte möglichst zu vermindern, und dieselben in einer solchen Form zu erhalten, dass sie ohne oder nur mit geringen Nacharbeiten und ohne Collision mit dem Monopole als Handelswaaren abgesetzt werden können. 3. Es soll mit der Erreichung dieser beiden Zwecke keine Erhöhung, sondern vielmehr eine Herabsetzung der Gestehungskosten per Cntr. Speisesalz eintreten. Vf. hält die Lösung dieser Aufgaben sowohl in technischer als ökonomischer Hinsicht für möglich, ohne in den bestehenden Einrichtungen bei den Salinen wesentliche und störende Abänderungen zu machen. (Oesterr.-Z. **20**. 289.)

Ferd. Rhien, Zur Darstellung von *Ferridcyankalium.* Hierzu schlägt Vf. folgende Abänderung des Walter'schen Verfahrens vor. Man versetzt die kalte Auflösung des gelben Blutlaugensalzes mit so viel roher Schwefels., dass das Chlor der letzteren hinreicht, um 2 At. Salzes 1 At. Kalium zu entziehen und fügt zur Sicherheit einen kleinen Ueberschuss der Säure zu. Alsdann setzt man zu dieser Mischung eine klare Auflösung von Chlorkalk, bis Eisenchlorid kein unverändertes Ferrocyankalium mehr erkennen lässt. Giebt man sich die Mühe, den Werth der Chlorkalklösung vorher festzustellen, so kann man nahezu die zur Oxydation des Wasserstoffes der Chlorwasserstoffsäure oder, was dasselbe ist, die zur Umwandlung des Ferrocyankaliums erforderliche Menge unter starkem Umrühren auf einmal zusetzen und hat nur gegen das Ende der Reaction Vorsicht anzuwenden, wobei man mit Leichtigkeit jede Ueberschreitung der Grenze vermeiden kann. Der geringe Ueberschuss von Salzs. verhindert, dass unterchlorigs. Kalk unzersetzt bleibt. Ist die Ueberführung des gelben Blutlaugensalzes in das rothe erreicht, so neutralisirt man die überschüssige Salzs. mit kohlens. Kalk (Champagner-Kreide) und dampft zur Krystallisation ein. Die zuerst erhaltenen, auf einem Trichter gesammelten und mit destillirtem Wasser abgespülten Krystalle sind vollkommen rein; die aus den späteren Krystallisationen ge-

wonnenen zeigen mit oxals. Ammoniak in der Regel Spuren von Kalk, welche durch einmaliges Umkrystallisiren vollständig entfernt werden. Als Vorzüge dieses Verfahrens sind anzuführen: 1. Dass die Umänderung des gelben Blutlaugensalzes bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt; 2. dass nur eine Filtration nothwendig ist und kein Niederschlag ausgewaschen werden muss und 3. dass, bis auf eine unbedeutende Menge, alles Ferridcyankalium durch Krystallisation erhalten werden kann. Der letzte Rest lässt sich durch Fällung mit Eisenvitriol verwerthen. (Pol. Notizbl. **27**. 261.)

T. L. Patterson, Ueber die Bedeutung des *Eisenoxyds und der Thonerde bei der Darstellung von Superphosphat; relativer Werth der mineralischen Phosphate.* (Chem. N. **25**. 255. 268.)

F. Sestini, Untersuchung verschiedener *Kalksteine* bezüglich ihrer Anwendung zu hydraulischen Cämenten. (Ber. Chem. Ges. **5**. 640.)

A. R. Schulatschenko, Ueber den *basisch kohlensauren Kalk in hydraulischen Cämenten.* Die Resultate seiner Untersuchung fasst Vf. in folgenden Sätzen zusammen: 1. Die Bildung von basisch kohlens. Kalk bei unvollständigem Brande von Kalksteinen ist mehr denn zweifelhaft. 2. Der unvollständige Brand thonhaltiger Kalksteine giebt nur in seltenen Fällen befriedigende Resultate. 3. Die guten Eigenschaften des Roché'schen Cämentes anerkennend, behauptet Vf., dass aus dem Wolchowo'schen thonhaltigen Kalksteine ein Cäment mit weit besseren Eigenschaften gebrannt werden kann. (Pol. J. **205**. 335.)

Ant. Kerpely, *Molecularformeln der Schlacken.* Entgegnung auf die Bemerkungen von Hampe (C.-Bl. 1872. 587). (B.- u. Hüttenm.-Z. **31**. 313.)

Hremcik, *Kremnitzer Goldbergbau in Ungarn.* (Oesterr. Zeitschr. **20**. 281.)

Sterry-Hunt, Ueber *Entkohlung des Eisens.* Vf. berichtet in einer Versammlung des American Institute of Mining Engineers über ein von **Tunner** angegebenes Verfahren zur Darstellung von hämmerbarem Gusseisen. Nach demselben werden Gusseisenplatten von $^1/_2$—$^3/_4$ Zoll Stärke mit Quarzsand so in Kästen gepackt, dass Luft zutreten kann, und dann mehrere Wochen hindurch zum Rothglühen erhitzt; nach Verlauf dieser Zeit ist das Gusseisen entkohlt und in hämmerbares Eisen (Stab- oder Schmiedeeisen) umgewandelt. Die Verunreinigungen des Gusseisens bilden schmelzbare Schlacken und können also bei diesem Verfahren in flüssiger Form abgeschieden werden, indem sie gewissermassen aus den Poren des Eisens ausschwitzen. Bei diesem Processe wird die Entkohlung in anderer Weise, als bei der Darstellung von hämmerbarem Gusseisen, nämlich durch Sauerstoff der atmosphärischen Luft, anstatt durch denjenigen des Eisenoxydes bewirkt. In beiden Fällen erklärt sich jedoch der anscheinend geheimnissvolle Vorgang, dass das starre Metall durch und durch umgewandelt wird, aus der (von H. Sainte-Claire Deville nachgewiesenen) Durchdringbarkeit des zum Glühen erhitzten Metalles für Gase. — Das Verfahren von Ellershausen zur Darstellung von hämmerbarem Eisen (Schmiedeeisen), welches bei richtiger Ausführung ein sehr gutes Product giebt, liefert ein Beispiel von beiden Entkohlungsweisen. Bei diesem Verfahren, wie es zuerst vom Erfinder zur Ausführung kam, wurden aus grob gepulvertem Eisenstein und flüssigem Roheisen dargestellte Gänze auf dem Herde eines gewöhnlichen Puddelofens erhitzt; bei richtiger Leitung des Feuers wurde die Masse unter theilweiser Abscheidung einer flüssigen Schlacke, ohne selbst zu schmelzen, in Schmiedeeisen umgewandelt. Man könnte glauben, dass bei diesem Verfahren wie bei dem zur Darstellung von hämmerbarem Gusseisen, das beigemengte Eisenoxyd allein als Entkohlungsmittel wirkt und die Umwandlung des Metalles hervorbringt. Bei späteren Versuchen wurde jedoch die Menge des Eisenoxydes weit unter das nach der Theorie zur Bewerkstelligung der Entkohlung erforderliche Verhältniss vermindert, und zwar mit ganz günstigen Resultaten. Hierauf probirte man ein Gemenge von Holzkohle und Eisenstein, und zuletzt führte man Versuche mit Holzkohle allein, ohne jeden Erdzusatz aus, welche ebenso befriedigend ausfielen. Auf diese Weise wurde durch Anwendung von blosser Holzkohle ein Process bewerkstelligt, bei welchem sowohl Entkohlung als Oxydirung stattfinden musste. Die Erklärung dieses scheinbaren Widerspruches ergiebt sich aus der Thatsache, dass die beigemengte Holzkohle durch Verbrennung bald zerstört wird und eine poröse, für die Luft durchdringbare Gusseisenmasse zurückbleibt, welche dann durch die Einwirkung der Luft allein, wie bei Tunner's Verfahren, rasch entkohlt wird. Ist gleichzeitig Eisenerz zugegen, so trägt dasselbe offenbar zu dem Vorgange in zweifacher Weise bei, indem es einerseits Sauerstoff abgiebt, andererseits Eisenoxyd liefert, welches mit der durch die Oxydation des Siliciums gebildeten Kiesels. ein Silicat bildet; dieses Verfahren liefert also ein Beispiel beider Entkohlungsweisen. Hunt hat diesen Gegenstand in seinen Notes on Iron and Iron ores ausführlicher erörtert. — Hierauf ging Hunt zu dem Nachweise über, dass es aus theoretischen Gründen wünschenswerth ist, zur Fabrication von hämmerbarem Gusseisen solche Eisensorten zu wählen, welche, unter übrigens gleichbleibenden Verhältnissen, am wenigsten Silicium enthalten; denn in Folge der Oxydation dieses Elementes muss ein Antheil Kiesels. oder Eisensilicat entstehen, welches in der Metallmasse vertheilt zurückbleibt und daher deren Gleichartigkeit und Festigkeit beeinträchtigt. — Dann lenkte

er die Aufmerksamkeit auf den sogen. „*run steel*", ein hämmerbares Gusseisen, dessen äussere Rinde durch Cämentiren in Holzkohlenpulver zu Stahl umgewandelt worden ist. In dieser Weise ist es möglich, eine Schiene zu erzeugen, welche in der Mitte aus Gusseisen und aussen aus Rohstahl besteht, während zwischen beiden sich eine Schicht von Stabeisen befindet. (Engin. and Mining J. 1872. 19; Pol. J. **205**. 330.)

Fred. Claudet, Neues Verfahren zur *Extraction der edeln Metalle aus Kupferkiesen.* Verschiedene Kupferkiese enthalten Gold und Silber, welche sich mit Vortheil extrahiren lassen, wenn man von der Unlöslichkeit des Jodsilbers und -Goldes Gebrauch macht. Nachdem die Kiese unter Hinzufügung von Chlornatrium geröstet sind, werden sie in ein Fass mit doppeltem Boden gebracht und mit durch Salzs. angesäuertem Wasser ausgezogen. Die Waschwässer enthalten schwefels. Natron, Chlorkupfer und etwas Chlorsilber. Wenn es sich nur darum handelt, das Kupfer zu extrahiren, so lässt man die Wässer in Gefässe laufen, in denen man das Kupfer durch Eisen fällt. Will man dagegen die edlen Metalle abscheiden, so sammelt man die Wässer von den drei ersten Extractionen, welche nach des Vfs. Bestimmungen von sämmtlichem in den Kiesen vorhandenen Silber 95 p. c. enthalten. Man lässt sie genügend klären und zieht sie in einen Bottich ab, titrirt sie und setzt eine entsprechende Menge Jodkalium zu, welches in dem 10. Theile von derjenigen Wassermenge gelöst ist, welche in der Kupferlösung enthalten ist. Man agitirt und lässt 24 Stunden stehen. Die klare Flüssigkeit wird abgezogen, das Gefäss mit neuer Flüssigkeit gefüllt, dieselbe Operation wiederholt, und sofort, wenn eine hinreichende Menge des Niederschlages vorhanden ist, wird derselbe gesammelt. Er besteht hauptsächlich aus schwefels. Blei, Jodsilber und Kupfersalzen, letztere werden durch Waschen mit verd. Salzs. getrennt, worauf man den Rückstand mit metallischem Zink vermischt. Hierdurch wird das Silber reducirt, man erhält lösliches Jodzink, welches durch Filtration beseitigt wird, und einen an Silber reichen Rückstand, welcher ausserdem noch metallisches Blei und schwefels. Blei enthält. Eine Analyse desselben ergab 5,95 Silber, 0,06 Gold, 62,28 Blei, 0,60 Kupfer, 15,46 Zinkoxyd, 1,50 Eisenoxyd, 1,10 Talk, 7,68 Schwefels., 1,75 unlöslichen Rückstand, 3,62 Sauerstoff und Verlust. Es ist nun leicht, aus diesem Gemische die edlen Metalle zu gewinnen. Vf. hat diesen Process im Grossen zur Ausführung gebracht und dabei im J. 1871 aus 16300 Tonnen gerösteten Materials 333,242 Kilogrm. Silber und 3,172 Gold erhalten, was nach Abzug der Kosten für die Affinage einen Reinertrag von 80800 fr. ergab. (C. r. **75**. 580.)

Rich. Jacobsen, *Kohlebilder auf Gyps- oder Thonplatten.* Ein chromirtes Kohlepapier wird unter einer durchsichtig gemachten Zeichnung (einem Holzschnitt, Kupferstich und dergl.) belichtet. Nach genügender Exposition befreit man es durch rasches Waschen mit Wasser von überschüssigem Chromsalz und legt es dann in nicht zu feuchtem Zustande auf eine ebene Gypsplatte (dargestellt durch Aufgiessen von Gypsbrei auf eine Spiegelplatte) mit der Bildseite dem Gyps zugekehrt. Ist das Kohlepapier trocken geworden, so wird das Bild durch beständiges Aufgiessen von warmem Wasser vorsichtig entwickelt. Es erfordert letztere Operation etwas Uebung, da leicht durch zu starkes Aufgiessen von Wasser die feinen Details des Bildes leiden. Man erhält so von der positiven Zeichnung direct ein positives Bild, da nur die vom Lichte nicht getroffene unzersetzte Gelatine in den Gyps eindrang und ihre Schwärze dort absetzte, während das unlöslich gewordene (negative) Kohlebild vom Wasser fortgespült wurde. Dieses Verfahren könnte, da sich in gleicher Weise wie auf Gyps auch Kohlebilder auf unglasirte Thonplatten übertragen lassen, von Wichtigkeit für Porcellanfabricanten werden, und zwar nicht nur für Zwecke der Decoration von Porcellangefässen mit Ornamenten und Zeichnungen in Strichmanier, sondern hauptsächlich für schnelle und correcte Uebertragung von durch Buchdruck u. s. w. erzeugter Schrift. Für das Einbrennen solcher Kohlebilder müsste das Kohlepapier natürlich statt eines Ueberzuges aus Tusche und Gelatine einen solchen aus Schmelzfarben und Gelatine tragen. Zu den obigen Versuchen benutzte Vf. das von E. Liesegang in Elberfeld bereitete und hierzu sehr geeignete Kohlepapier. (Pol. Notizbl. **27**. 269.)

Ueber die Methylmercaptantrisulphonsäure, Methylmercaptandisulphonsäure u. Methylalkoholtrisulphonsäure*,

von

Max Albrecht.

Auf Veranlassung von Rathke hat Vf. die Einwirkung des von jenem beschriebenen Perchlormethylmercaptans $CSCl_4 = CCl_3.SCl$ (C.-Bl. 1870. 769) auf schwefligs. Kali untersucht. Der hierbei entstehende Körper sowie zwei Umwandlungsproducte bilden den Gegenstand dieser Mittheilung.

1. *Methylmercaptantrisulphonsäure.* — Wird in eine kalte concentrirte Lösung von neutralem schwefligs. Kali in kleinen Portionen Perchlormethylmercaptan eingetragen, so lange sich dasselbe noch löst, so erhitzt sich die Flüssigkeit sehr stark, so dass abgekühlt werden muss, und es scheidet sich alsbald ein dicker Krystallbrei aus. Derselbe wurde nach beendigter Einwirkung auf Leinwand gebracht, abgepresst und durch Umkrystallisiren gereinigt. Das entstandene Salz ist ziemlich schwer löslich und wird beim Erkalten der Lösung in wohlausgebildeten Krystallen erhalten. Die Analyse dieses *Kalisalzes* ergab $C\{(SO_3K)_3SH) + 2H_2O$. Es krystallisirt in grossen, wasserhellen, harten, triklinischen Krystallen mit schön glänzenden Flächen, die an der Luft und über Schwefelsäure verwittern. Die Lösung des Salzes giebt mit basisch-essigsaurem Blei und salpeters. Silber weisse Niederschläge, mit Chlorbarium und neutralem essigs. Blei keine Fällungen. Der mit basisch-essigs. Blei entstehende Niederschlag zersetzt sich bei schwacher Erwärmung unter Schwärzung sehr schnell; in Salpeters. löst er sich leicht, in Essigs. erst nach längerem Kochen unvollständig auf. An Stelle des an Schwefel gebundenen Wasserstoffatomes Quecksilber oder Kalium einzuführen, gelang nicht. Die *freie Methylmercaptantrisulphonsäure* wurde durch Zersetzung des oben erwähnten Bleiniederschlages durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrates in Form eines dicken Syrups erhalten. Die Lösung derselben giebt noch in äusserster Verdünnung mit Eisenchloridlösung eine schöne, tief dunkelblaue Färbung, die der Farbe der ammoniakalischen Kupferlösung gleichkommt, an Intensität aber der der Salicylsäurereaction nicht nachsteht und daher als ein sehr scharfes Erkennungsmittel der Säure dienen kann. Auch neutrales schwefligs. Natron und Ammoniak wirken auf das Perchlormethylmercaptan ein, doch weniger energisch und geben die entsprechenden Salze. Von den übrigen Salzen wurden noch das Baryt-, Kupfer-, Quecksilber-, Blei- und Silbersalz dargestellt. Doch sind diese sehr zersetzbar. Sonach ist das Kalisalz das einzige wohl charakterisirte Salz dieser Säure.

2. *Methylmercaptandisulphonsäure.* — Wird der Niederschlag, der aus der Lösung des mercaptantrisulphonsauren Kalis mit basisch-essigs. Blei entsteht, filtrirt, sorgfältig ausgewaschen und noch feucht mit viel verd. Essigs. gekocht, so vermindert sich sein Volumen beträchtlich, und nachdem man das Kochen vielleicht $^1/_4$ Stunde lang fortgesetzt, scheidet das Filtrat beim Erkalten kleine nadelförmige Krystalle aus. Diese stellen ein *Bleisalz* von der Zusammensetzung $CH\begin{cases}(SO_3Pb_{1/2})_2\\ SPb_{1/2}\end{cases} + 4H_2O$ dar. Die diesem Salze entsprechende Säure würde demnach Methylmercaptandisulphonsäure $CH\begin{cases}(SO_3H)_2\\ SH\end{cases}$ sein.

Es hat sich offenbar bei der Bildung dieses Salzes das trisulphons. Blei, welches wahrscheinlich auch schon den an Schwefel gebundenen Wasserstoff durch Blei ersetzt enthielt, mit Wasser so umgesetzt, dass statt einer Gruppe $SO_3Pb_{1/2}$ ein Atom H eingetreten und diese in saures schwefels.

---

*In diesem Aufsatze sind die Namen der Sulphonsäuren von der Verbindung abgeleitet, aus welcher sie durch Substitution von H durch SO_3K entstanden gedacht werden können und nicht, wie es meistens geschieht, von dem Radical, an welches die Gruppe SO_3K gebunden ist. (Um letztere Bezeichnungsweise durchzuführen, würde man genöthigt sein, für mancherlei Reste, wie z. B. CH_2..—OOH oder O...—SH, neue Namen zu erfinden.) Es wird daher z. B. das Salz $CH_2(SO_3K)_2$ nicht als methylendisulphonsaures, sondern als formendisulphonsaures Kali bezeichnet.

(Bemerkung von Rathke.)

Blei, resp. in schwefels. Blei u. freie Schwefels. übergegangen ist. Wird bei der Darstellung des Salzes das Kochen zu lange fortgesetzt, so färbt sich das ungelöst bleibende schwefels. Blei schwarz von ausgeschiedenem Schwefelblei, was auf eine vollständige Zersetzung eines Theiles des Salzes durch Wasser hindeutet. Die filtrirte klare heisse Lösung des mercaptandisulphonsauren Bleies wird in der That auch durch weiteres anhaltendes Kochen vollständig unter reichlicher Abscheidung von schwefels. Blei und Schwefelblei zersetzt.

Aus dem Bleisalze wurde ein *Kalisalz* von der Formel $CH\genfrac{}{}{0pt}{}{(SO_3K)_2}{SH} + {}^1/_2 H_2O$ in Form krystallinischer Krusten erhalten, welche unter dem Mikroskop betrachtet nadelförmige Kryställchen zeigten, die in kaltem Wasser leicht aber träge, in warmem sehr leicht löslich waren. — Die Methylmercaptandisulphons. ist also zweibasisch; doch können solche Metalle, die wie das Blei eine starke Verwandtschaft zum Schwefel besitzen, auch den an diesen gebundenen Wasserstoff ersetzen.

Fällt man die Lösung des methylmercaptantrisulphosauren Kalis mit salpeters. Silber, giesst die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ab, ersetzt sie durch weitere salpeters. Silberlösung und lässt 24 Stunden stehen, so nimmt der Anfangs flockige amorphe Niederschlag nadelförmig krystallinische Structur an. Das so dargestellte Silbersalz bräunt sich schnell in der Wärme und löst sich in kalter Salpetersäure nicht auf. Die Analyse desselben ergab, dass es noch kalihaltig war und dass es nicht mehr die Methylmercaptantrisulphonsäure, sondern eine andere neue Säure enthielt, so dass zur Erkennung dieser letzteren die Rückverwandlung des kalihaltigen Silbersalzes in reines Kalisalz nothwendig wurde. Das Salz wurde zu diesem Zwecke mit Wasser angerieben, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, der überschüssige H_2S durch Kohlensäure entfernt und filtrirt. Die bereits kalihaltige Säure wurde mit kohlens. Kali gesättigt. Ein kleiner Ueberschuss des letzteren verhinderte die Krystallisation des darzustellenden Kalisalzes vollständig, und auch durch Alkohol konnte das Salz nicht rein erhalten werden, da es in demselben fast ebenso schwer löslich ist wie kohlens. Kali. Man wandelte daher den Ueberschuss an letzterem durch genaue Neutralisation mit verd. Salzs. in Chlorkalium um und concentrirte die Lösung unter der Luftpumpe. Das neue Salz krystallisirte zuerst in feinen mikroskopischen Nädelchen aus, während das Chlorkalium in der Mutterlauge blieb, von welcher es schon durch einmalige Krystallisation scharf und vollständig getrennt werden konnte. Die Löslichkeit und Krystallform des so gewonnenen Salzes stimmten mit der des aus dem trisulphons. Blei dargestellten disulphons. Kalis überein. Die Analyse bewies die Identität desselben mit dem *methylmercaptandisulphonsauren Kali* vollständig.

Die aus dem Silbersalze freigemachte *Disulphonsäure* verhält sich der Trisulphonsäure sehr ähnlich, ist aber von dieser dadurch scharf unterschieden, dass sie mit Chlorbarium und essigs. Blei flockige Niederschläge giebt, während weder die freie Trisulphons. noch deren Kalisalz mit diesen Reagentien Niederschläge geben.

3. *Methylalkoholtrisulphonsäure.* — Als man zu einer warmen Lösung des methylmercaptantrisulphonsauren Kalis tropfenweise Brom zusetzte, so verschwanden die Tropfen Anfangs langsam, doch bei der fortschreitenden Bromwasserstoffbildung schneller, und nachdem der Bromzusatz so lange fortgesetzt worden war, bis die Flüssigkeit eine schwach gelbe Farbe behielt, hatte sich beim Erkalten ein schwer lösliches Salz in schönen Nadeln ausgeschieden, welches durch zweimaliges Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten werden konnte. Dieses Salz hat die Zusammensetzung: $C\begin{cases}(SO_3K)_3\\ OH\end{cases} + H_2O$. Vf. nennt es *methylalkoholtrisulphonsaures Kali*. Bei der Bildung dieses Salzes ist also der Rest SH des methylmercaptantrisulphons. Kalis durch Brom in Hydroxyl verwandelt worden, nach der Gleichung: $R.SH + 8\,Br + 5\,H_2O = 8\,BrH + SH_2O_4 + R.OH$. Das Salz krytsallisirt beim Erkalten seiner Lösung in farblosen, harten, stark glänzenden Nadeln. Grössere und vollkommener ausgebildete Krystalle wurden beim Verdunsten der Lösung erhalten, schöne monoklinische Prismen von starkem Lichtbrechungsvermögen. Das Salz löst sich in 81 Thln. Wasser von 21°, also noch bedeutend schwerer als das methylmercaptantrisulphonsaure Kali (1 : 24,3 bei 21°). Charakteristisch ist das Verhalten gegen Chlorbarium, welches Reagens besonders beim Erwärmen sofort glänzende, ziemlich grosse Krystallblättchen eines unlöslichen Barytsalzes niederfallen lässt. Basisch-essigs. Blei giebt einen weissen amorphen Niederschlag, der sich in der Wärme nicht schwärzt; er löst sich schon in der Kälte in Essigs. leicht auf. Neutrales essigs. Blei erzeugt erst nach einiger Zeit eine unbedeutende Trübung.

Salpeters. Silber giebt keinen Niederschlag. Die aus dem Bleiniederschlage erhaltene *freie Säure* bildet im Vacuum eingedampft einen Syrup, der dann zu einer Krystallmasse erstarrt.

Die Krystalle zerfliessen jedoch an der Luft ungemein schnell. Auch in Alkohol sind sie löslich. Die Säure giebt dieselben Reactionen, wie ihr Kalisalz; zum Unterschiede von den beiden Mercaptansulphons. sei angeführt, dass sie mit Eisenchlorid keine Farbenänderung giebt. Auch sind ihre Salze bei Weitem beständiger, wie die der angeführten Säuren. Es wurden dargestellt: Das *Ammoniaksalz*, das *Barytsalz*, das *Quecksilbersalz*, das *Silbersalz* und ein *bleihaltiges Kalisalz*, ferner ein *Doppelsalz des Bleisalzes mit essigs. Blei*.

4. *Einwirkung von neutralem schwefligsauren Kali auf Sulphocarbonylchlorid und auf Schwefelkohlenstoff.* — Hierbei entsteht in beiden Fällen ebenfalls methyltrisulphons. Kali und zwar bei Anwendung des Sulphocarbonilchlorids nach Gleichung:

$$CSCl_2 + 3SK_2O_3 + H_2O = C(SO_3K)_3SH + 2KCl + KHO$$

und bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff nach:

$$CS_2 + 3SK_2O_3 + H_2O = C(SO_3K)_3SH + K_2S + KHO.$$

Letztere Entstehungsweise würde das erste bis jetzt bekannte Beispiel sein, dass durch schwefligs. Kali die Gruppe SO_3K auch in organische Verbindungen eingeführt werden kann, die keine Halogene enthalten.

Nachschriftlich bemerkt RATHKE zu vorstehender Abhandlung Folgendes: Der Umstand, dass die beiden Säuren $C(SO_3H)_3.SH$ und $CH(SO_3H)_2.SH$ mit Eisenchlorid eine blaue Färbung geben, während die Säure $C(SO_3H)_3.OH$ dieses nicht thut, schien darauf hinzudeuten, dass wesentlich die Gruppe SH die Reaction bedingt. R. hat daher das Aethylmercaptan auf sein Verhalten gegen Eisenchlorid geprüft und gefunden, dass dieses in der That, in verdünntem Weingeist gelöst, dadurch ebenfalls gebläut wird; doch ist die Färbung wenig beständig. (Ann. Chem. Pharm. **161**. 129.)

Ueber die Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf CCl_3 enthaltende Körper,

von

B. RATHKE.

*Trichlorformensulphonchlorid.** — Uebergiesst man Trichlorformensulphonchlorid, $CCl_3.SO_2Cl$, mit einer Lösung von neutralem schwefligsauren Kali, so tritt lebhafte Erwärmung ein und Ströme von schwefliger Säure entweichen. Es findet folgende Reaction Statt:

$$CCl_3.SO_2Cl + H_2O + K_2SO_3 = CCl_3.SOH + HCl + K_2SO_4.$$

Der Vorgang ist demnach derselbe, als wenn freie schweflige Säure angewandt wird; das Radical CCl_3 wird zunächst gar nicht verändert. Es gelang nicht, nach dem Neutralisiren das leicht zersetzliche Kalisalz der Säure $CCl_3.SO_2H$ aus dem Gemische auszusondern; doch liess über das Vorhandensein derselben neben dem eigenthümlichen stechenden Geruche der Umstand keinen Zweifel, dass aus der Lösung durch Chlor sogleich Trichlorformensulphonchlorid gefällt wird, ein für die Säure $CCl_3.SO_2H$ und ihre Salze bekanntlich charakteristisches Verhalten (C.-Bl. 1869. 795). Wird die Lösung des Kalisalzes anhaltend gekocht, so verwandelt es sich in das (von KOLBE beschriebene) *dichlorformensulphonsaure* Kali:

$$CCl_3.SO_2K + H_2O = CHCl_2.SO_3K + HCl.$$

Dieses wurde aus dem Salzgemische mit heissem Weingeiste extrahirt u. aus kochendem absoluten Alkohol umkrystallisirt; beim Erkalten schied es sich in den für das-

---

* Vergl. die Bemerkung von RATHKE zu der vorhergehenden Abhandlung auf S. 635.

selbe charakteristischen, dünnen, quadratischen Blättchen aus. Aus Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, krystallisirt dieses Salz übrigens in schönen grossen, flächenreichen Krystallen, welche wasserfrei sind.

Trichlorformensulphonsaures Kali, $CCl_3.SO_3K$. Als eine Lösung dieses Salzes in wenig Wasser mit einer Lösung von schwefligs. Kali gemischt und im Wasserbade erwärmt wurde, verwandelte sich das Ganze sogleich in einen flüssigen Brei u. begann stark nach schwefliger Säure zu riechen. Da bei Austausch von Cl gegen SO_3K des K_2SO_3, unter Entstehung von KCl zum Auftreten freier Säure keine Veranlassung gegeben ist, so war dieses schon ein Beweis, dass Cl gegen H ausgetauscht wurde:

$$RCl + H_2O + K_2SO_3 = RH + HCl + K_2SO_4.$$

Es wurde eine Stunde lang im Wasserbade erwärmt, dann mit kohlens. Kali neutralisirt und nochmals eine Stunde digerirt, um möglichst alles Chlor zu eliminiren. Es war viel schwefels. Kali gebildet worden, ausserdem nur leicht lösliche Salze. Diese wurden durch freiwillige Verdunstung zur Krystallisation gebracht, von der Mutterlauge getrennt und mit kochendem Weingeiste extrahirt, wobei nur Chlorkalium und noch etwas schwefels. Kali zurückblieb. Die Lösung wurde zur Trockne gebracht, der Rückstand in heissem absoluten Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich das Salz in den für das *dichlorformensulphonsaure Kali* in charakteristischen atlasglänzenden, quadratischen Blättchen aus. Die obige, durch freiwillige Verdunstung keine Krystalle mehr absetzende Mutterlauge enthielt nur schwefligsaures Kali und etwas Chlorkalium. Das dichlorformensulphons. Kali ist also das einzige Product der Reaction, welche demnach in einem blossen Reductionsvorgange besteht.

Bei über 100° liegender Temperatur dagegen geht die Reduction weiter, indem dabei *formendisulphonsaures (sog. methionsaures) Kali*, $CH_2(SO_3K)_2$, entsteht.

Chlorpikrin. Wird Chlorpikrin mit einer etwas conc. Lösung von schwefligs. Kali unter gelindem Erwärmen digerirt, so wird dasselbe schnell gelöst, während die Flüssigkeit sauer wird. Das Product ist ein in heissem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer lösliches Salz, welches daher durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht gereinigt werden kann. Es wird so in mikroskopischen, sphäroidisch vereinigten Blättchen erhalten. Es verträgt ziemlich hohe Temperatur, ohne sich zu verändern, stärker erhitzt, verpufft es mit einiger Lebhaftigkeit. Dieses Salz hat die Zusammensetzung $CH(NO_2)(SO_3K)_2$, *nitroformendisulphonsaures Kali*, und giebt Niederschläge mit Barytwasser und basisch essigsaurem Bleioxyd, nicht mit Chlorbarium, neutralem essigs. Bleioxyd, salpeters. Silberoxyd u. Quecksilberoxydul.

Chloralhydrat. Fügt man zu einer ziemlich conc. Lösung von neutralem schwefligsauren Kali, welche auf 80° erwärmt ist, langsam eine Lösung von Chloralhydrat zu, so scheiden sich beim Erkalten Krusten undeutlich gebildeter Krystallaggregationen (A) ab. Dampft man die abgegossene Flüssigkeit ein, so erhält man noch mehr dieses schwer löslichen Salzes. Die Mutterlauge enthält noch ein anderes leicht lösliches sulphonsaures Salz (B).

Das Salz A kann leicht in reinem Zustande erhalten werden. Es ist eine Doppelverbindung nach der Formel $[(CH(SO_3K)_2 - COH) + HKSO_3 + H_2O.]$ zusammengesetzt. Bei seiner Entstehung sind also von den 3 At. des Chlorals $CCl_3.COH$ 2 durch SO_3K und das dritte durch H ersetzt. Der so entstandene „substituirte Aldehyd" hat sich dann mit saurem schwefligs. Kali verbunden, welches seinerseits durch die in der Reaction entstehende Chlorwasserstoffs. aus neutralem Salze erzeugt wurde. Das Salz, auf befeuchtetes Lackmuspapier gelegt, röthet dasselbe sehr schwach. Seine Lösung zeigt beim Kochen schwachen Geruch nach schwefliger Säure, welche beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in reichlicher Menge entweicht. Mit conc. Schwefels. übergossen schäumt es unter Entwickelung von schwefliger Säure stark auf. Salpeters. Silberoxyd erzeugt einen weissen flockigen, in Salpeters. löslichen, beim Erhitzen durch Reduction von Silber sich bräunenden Niederschlag. Barytwasser erzeugt auch in verdünnten, Barytsalze nur in conc. Lösungen einen amorphen Niederschlag, in Salzs. löslich. In allen diesen Reactionen verräth sich die Anwesenheit des lose gebundenen $HKSO_3$; doch zeigt das Salz keine Neigung, sich an der Luft zu oxydiren. Mit kohlens. Kali behandelt spaltet sich nicht nur $HKSO_3$ ab, sondern das zurückbleibende $CH(SO_3K)_2.COH$ zersetzt sich ganz in derselben Weise, wie es von dem Chloral bekannt ist und bildet formendisulphons. und ameisens. Kali nach $CH(SO_3K)_2.COH + HKO = CH_2(SO_3K)_2 + CHO_2K$. Durch Behandlung mit Brom dagegen wird in der obigen Doppelverbindung das schwefligs. Kali zerstört, während der Rest $CH(SO_3K)_2.COH + H_2O$, *aldehyddisulphonsaures Kali*, unangegriffen zurück-

bleibt. Letzteres Salz kann bis 130° erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Selbst bei 170—175° entlässt es sein Krystallwasser nur langsam; bei 180° beginnt es sich zu bräunen. Höher erhitzt schwillt es nach Art der bekannten Pharaoschlangen zu einer höchst voluminösen gewundenen Masse auf. Vf. hat daraus das entsprechende Barytsalz und durch Behandlung mit Brom das Salz $CBr(SO_3K)_2.COH$ dargestellt. Das aldehyddisulphonsaure Kali giebt mit Schwefelsäure gekocht wieder die obige Verbindung.

Das zweite oben erwähnte Salz B ist eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_{22}Cl_3S_7K_7O_{31}$, d. i.

$$\left[\begin{matrix}CCl_3(SO_3K)_2\\COH\end{matrix} + HKSO_3\right] + 2\left[\begin{matrix}CHCl(SO_3K)\\COH\end{matrix} + HKSO_3\right] + 7H_2O.$$

Es bildet grosse glasglänzende triklinische Krystalle, unter denen oft schöne Albitzwillinge vorkommen. Dieselben halten sich im Vacuum über Schwefels. unverändert, verwittern aber bei 100°. Die Lösung reagirt neutral, zeigt jedoch in der Kochhitze einen sehr schwachen Geruch nach SO_2, welcher stark hervortritt beim Kochen mit verdünnten Säuren nicht nur, sondern auch mit Chlorbarium oder mit Salzen der Schwermetalle. Chlorbarium giebt Anfangs keinen Niederschlag, bald jedoch eine mehr und mehr zunehmende Trübung, beim Kochen mit Säuren sich noch vermehrend (schwefels. Baryt, aus schwefligs. entstanden). Barytwasser erzeugt sogleich eine Fällung von schwefligs. Baryt. Salpeters. Silberoxyd und Bleioxyd geben in Salpeters. lösliche Niederschläge. In der Hitze bläht sich das Salz sehr stark auf, schwärzt sich und hinterlässt schliesslich ein Gemenge von schwefels. Kali mit Chlorkalium und etwas Kohle.

Trichloressigsäure. In eine bis nahe zum Sieden erhitzte Lösung von schwefligs. Kali wurde die Lösung der Trichloressigsäure allmälig eingegossen; es entwich Anfangs schweflige Säure, bald statt dessen Kohlensäure u. Chloroform als Spaltungsproducte der Trichloressigsäure. Es wurde so lange gekocht (über 1 Stunde), bis kein Geruch nach Chloroform mehr auftrat, die Trichloressigsäure also vollkommen umgesetzt war. Das einzige Product der Reaction ist ein leicht lösliches Salz, welches durch Barytwasser nicht zersetzt wird. Man kann daher das in nicht unerheblichen Mengen auftretende unterschwefels. Kali, sowie den grössten Theil des schwefels. leicht durch Krystallisation beseitigen und den Rest des letzteren, wie auch das überschüssig angewandte schwefligsaure Kali durch Barytwasser zersetzen. Man leitet dann Kohlensäure ein, filtrirt, neutralisirt mit Essigsäure und überlässt die eingeengte Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung. Man erhält so schöne allseitig ausgebildete glasglänzende Krystalle von der Form des Blutlaugensalzes, Quadratoktaeder mit meist vorherrschenden geraden Endflächen. Bald krystallisirt neben denselben Chlorkalium, von dem sie am Besten durch Auslesen getrennt werden; man kann auch statt dessen die heisse, nicht zu concentrirte Lösung mit dem gleichen Volum Alkohol mischen, worauf beim Erkalten das Salz in undeutlichen Kryställchen ausschiesst, während das Chlorkalium in Lösung gehalten wird. Beim Krystallisiren des Salzes aus reinem Wasser, worin es ausserordentlich leicht löslich ist, erhält man weit weniger gute Krystalle, als aus der chlorkaliumhaltigen Lauge. Die Krystalle verändern sich im Vacuum über Schwefels. nicht. Bei 100° verlieren sie das Krystallwasser und können dann bis 165° erhitzt werden, ohne sich weiter zu zersetzen. Höher erhitzt schwillt das Salz auf, schwärzt sich, brennt mit Schwefelflamme, und hinterlässt schliesslich ein durch etwas Kohle gefärbtes Gemenge von Chlorkalium und schwefels. Kali. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $CHCl(SO_3K)CO_2K + 1^1/_2 H_2O$. Die Lösung des Salzes wird weder durch salpeters. Silberoxyd, noch durch Barytwasser, neutrales oder basisches essigs. Bleioxyd gefällt. (Ann. Chem. Pharm. 161. 149.)

Ueber einige Fälle der Bildung chemischer Verbindungen bei unzureichenden Verwandtschaften,

von

B. Rathke.

Bei der Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf Chloralhydrat (s. d. vorstehende Abhandlung) wurde ein Doppelsalz erhalten von der Formel

$$\left[\begin{matrix} CCl(SO_3K)_2 \\ COH \end{matrix} + HKSO_3\right] + 2\left[\begin{matrix} CHCl.SO_3K \\ COH \end{matrix} + HKSO_3\right] + 7\,H_2O$$

während die beiden Componenten desselben einzeln nicht auftreten. Sie bilden sich also in gerade dem Verhältnisse, um dieses Doppelsalz zusammensetzen zu können, so dass man anzunehmen genöthigt ist, nur ihre Vereinigung zu demselben ermögliche überhaupt die Entstehung jedes einzelnen. Das heisst, man wird sich vorstellen müssen, dass bei Bildung von

$$\begin{matrix} CCl(SO_3K)_2 \\ COH \end{matrix} + HKSO_3 \text{ sowohl als von } \begin{matrix} CHCl.SO_3K \\ COH \end{matrix} + HKSO_3$$

aus dem Chloral nicht eine Lösung, sondern vielmehr ein Aufwand chemischer Arbeit geschehen würde, dass dieser aber geringer ist als die Arbeitsleistung, welche durch Vereinigung der einmal gebildeten mit einander und mit dem dann hinzutretenden Krystallwasser hervorgebracht wird, so dass die Summe beider immer noch eine Leistung darstellt. Mie anderen Worten, nur bei Entstehung des Doppelsalzes wird Wärme frei; bei Entstehung einer einzelnen Componente über den hierzu erforderlichen Bedarf hinaus würde Wärme gebunden werden, daher diese dann unterbleibt. Es ist dieses ein Fall von prädisponirender Verwandtschaft, der sich von anderen nur dadurch unterscheidet, dass die Körper, zwischen welche dieselbe sich äussern soll, beide erst erzeugt werden müssen, während sonst der eine von ihnen fertig da ist.

Man begegnet nun zwar häufig der Anschauung, dass die Vorstellung von einer prädisponirenden Verwandtschaft längst antiquirt sei. Dieses kann jedoch nicht zugegeben werden. Damit, dass man ihrer nicht bedarf, um z. B. die Auflösung von Zink durch verdünnte Schwefelsäure zu erklären, ist sie nicht abgethan. Ein Beispiel wird genügen. Die Nitrile werden bekanntlich durch Wasser nur sehr schwer zersetzt, unter Bildung von Ammoniak und der entsprechenden organischen Säure; leicht dagegen bei Anwesenheit einer starken Säure (oder eines Alkali's, welches letztere indess für die vorliegende Frage nichts beweist). Diese Säure liefert zur Bildung der Zersetzungsproducte nichts; ihre einzige Function ist, das entsprechende Ammoniak zu binden, gerade so, wie man früher in dem oben erwähnten Falle der Schwefelsäure die Rolle zuertheilte, das Zinkoxyd aufzunehmen, welches bei der Wasserzersetzung gebildet wurde.

Es ist auch ganz a priori verständlich, dass es vorkommen kann, dass eine Reaction sich nicht ohne Weiteres vollzieht, weil dabei Wärme gebunden werden würde, dass aber durch Verbindung des einen Reactionsproductes, dieses einmal als vorhanden vorausgesetzt, mit einer hinzugebrachten Substanz eine grössere Wärmemenge erzeugt wird, so dass die Summe positiv wäre. Es sind dann alle zu einer mit Wärmeproduction verbundenen Umsetzung erforderlichen Elemente vorhanden, u. damit ist dann die Tendenz zu dieser Umsetzung gegeben. So schwierig es auch sein mag, von dem Mechanismus des Vorganges sich eine Vorstellung zu machen, das Endresultat kann nicht zweifelhaft sein. Ein solcher Fall ist in aller Strenge experimentell verfolgt worden. Al. Naumann (Ann. Chem. Pharm. **151.** 145) hat nachgewiesen, dass die Umsetzung $J_2 + H_2S = S + 2\,HJ$, welche einem Wärmeverbrauche entspricht, bei Anwesenheit von Wasser so lange vor sich geht, als die Wärmemenge, welche durch Auflösung des erzeugten Jodwasserstoffes in Wasser frei wird, jene Wärmebindung überwiegt; sobald dann mit zunehmender Concentration die Lösungswärme unter diesen Betrag herabsinkt, so dass die Gesammtwärmewirkung eine negative werden würde, hört die Reaction auf. Hier ist es also lediglich die Fähigkeit des Jodwasserstoffes, sich unter Arbeitsleistung in Wasser zu lösen, welche eine Reaction hervorruft, in der dieses Gas erzeugt wird. Wie weit in diesem Falle die prädisponirende Ursache eine physikalische ist, oder im Gegentheile etwa die Entstehung einer wirklichen chemischen Verbindung eines in Wasser gelösten Hydrates vorliegt, thut nichts zur Sache. — Vf. erinnert schliesslich an eine vor längerer Zeit von ihm gemachte Beobachtung (Journ. f. prakt. Chem. **95.** 11) der Bildung einer chemischen Verbindung, welche erst durch das Hinzutreten eines unzweifelhaft physikalischen Momentes zu Stande kommt. Aus einer gemischten Lösung, nämlich von unterschwefligs. u. saurem schwefligs. Kali, scheidet sich trithions. Kali in Krystallen aus, während die über denselben stehende Flüssigkeit keine nachweisbare Menge davon enthält. Es genügen hier die chemischen Spannkräfte nicht ganz zur Erzeugung des Salzes; seine Entstehung würde einen, wenn auch sehr geringen Arbeitsaufwand erfordern, von Wärmebindung begleitet sein, wenn es in Lösung bliebe. Indem es aber feste Gestalt annimmt, wobei Wärme frei wird, verwandelt sich jene Wärmebindung in eine Wärmeentwicklung, und die Entstehung des Salzes wird möglich, aber nur insoweit, als es sogleich in fester Form auftritt. (Ann. Chem. **161.** 171.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 41. Chemisches Central-Blatt. 9. October 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot und **L. de Saint-Martin**, Ueber den Zustand der *Salze in Lösungen*. Ausführlicher und zusammenfassender Bericht. (Ann. Chim. Phys. [4] **26**. 433; C.-Bl 1872. 66. 98. 569.)

Ch. Tomlinson u. **Van der Mensbrugghe**, Ueber *übersättigte Salzlösungen*. (Chem. News **25**. 281; C.-Bl. 1872. 562.)

L. C. de Coppet weist nach, dass eine Lösung von milchs. Zink *Uebersättigung* annimmt. (Ann. Chim. Phys. [4] **26**. 539.)

Atkinson, Bemerkungen über die *Atomtheorie*. (Chem. N. **25**. 249.)

E. Paterno, Ueber die Beziehung der *elektrolytischen Aequivalente zu den Moleculargewichten*. Vf. berechnet aus den Untersuchungen von FARADAY, MATTEUCCI u. BECQUEREL, dass die elektrolytischen Aequivalente der Salze öfters den Moleculargewichten entsprechen. Er glaubt, dass das Faraday'sche Gesetz geradezu auf Zersetzung einer gleichen Anzahl von Molekülen durch gleiche Ströme übertragen und dies zur Feststellung des Moleculargewichtes von Salzen angewandt werden könne. Es führt dies zu den Formeln:

$$\text{CuCl}_2 \text{ u. } \text{Cu}_2\text{Cl}_2;\ \text{HgCl}_2 \text{ u. } \text{Hg}_2\text{Cl}_2;\ \text{SnCl}_4 \text{ u. } \text{SnCl}_2.$$

Für die Silbersalze gelangt man zu:

$$\text{Ag}_2\text{O};\ \text{Ag}_2\text{Cl}_2;\ \text{Ag}_2\text{SO}_4;\ \text{Ag}_2(\text{NO}_3)_2;\ \text{Ag}_2\text{NO}_3\text{J etc.}$$

und man würde darauf geführt, das Silber mit dem doppelten Atomgewichte als zweiwerthig anzunehmen, wie dies bereits von Anderen vorgeschlagen wurde. Will man aber ausserdem dem Isomorphismus in allen Fällen bei der Feststellung von Moleculargewichten eine entscheidende Stimme zugestehen, so hätte man consequenter Weise auch die Formeln vieler Alkalisalze zu verdoppeln. (Ber. Chem. Ges. **5**. 642.)

J. H. Gladstone und **Alfr. Tribe** besprechen verschiedene bekannte Thatsachen über die *Steigerung der chemischen Wirkung durch Wärme und Elektricität*. Metalle, welche das Wasser für sich nicht zersetzen, wie z. B. reines Zink, zersetzen es, wenn sie mit einem mehr negativen Metalle verbunden werden, und noch leichter durch Erwärmen. Magnesium, welches für sich schon fähig ist, das Wasser zu zersetzen, wirkt entschieden kräftiger, wenn man es mit einem Kupferdrahte berührt. Gegen Wasser ordnen sich die Metalle in folgende Spannungsreihe: Platin, Silber, Kupfer, Eisen, Zinn, Blei, Zink, Magnesium. Wenn man den Strom von einem Daniell'schen Elemente durch Wasser leitet, so geht die Zersetzung desselben leichter von Statten, wenn man die Elektroden von einem leicht oxydirbaren Metalle macht. Zwischen Zinkpolen z. B. erfolgte die Elektrolyse mehr als doppelt so rasch als zwischen Platinpolen. Hier ordnen sich die Metalle folgendermassen: Platin, Zinn, Silber, Kupfer, Eisen, Blei, Zink, Magnesium. Erwärmt man, so nimmt auch hier die Schnelligkeit der Zersetzung zu. Als man die Elektroden aus verschiedenen Metallen machte, wurde die Elektrolyse, wie sich voraussehen liess, beschleunigt oder verzögert, je nachdem man die leichter oxydirbaren Metalle zum positiven oder zum negativen Pole machte. (Chem. N. **26**. 109.)

W. F. Donkin empfiehlt zum *Schneiden und Bohren von Kautschukstöpseln* das Messer resp. den Bohrer in *Kalilauge* zu tauchen. (Chem. N. **26**. 104.)

3. Anorganische Chemie.

Aug. Houzeau, Ueber das *atmosphärische Ozon*. Zusammenfassung der früheren Mittheilungen, welche Vf. seit 1858 zu verschiedenen Zeiten der Pariser Akademie vorgelegt hat. (Ann. Chim. Phys. [4] **27**. 5.)

Widemann erwähnt, dass man in Amerika das *Ozon* zur Beseitigung des empyreumatischen Geschmackes beim Whisky und zur Fabrication von Weinessig benutze. (C. r. **75**. 538.)

J. W. Mallet Dunnington und **Adger** haben *Arsen* in eine starkwandige Röhre geschlossen u. durch Erhitzen derselben auf Rothgluth das Element zum Schmelzen gebracht. Nach dem Erkalten zeigte sich die Masse krystallinisch erstarrt, von stahlblauer Farbe und einem prächtigen Metallglanze; spec. Gew. 5,709 bei 19°. (Chem. N. **26**. 97.)

E. Priwoznik, Ein Beitrag zur *Bildung von Schwefelmetallen*. (Ann. Chem. Pharm. **164**. 46; C.-Bl. 1872. 273.)

A. E. Dolbear, Neue Methode der *Kaliumbereitung*. Vf. verwandelt gelöstes Kalihydrat durch Sättigen mit Schwefelwasserstoff in K_2S, dampft ein, mischt den Rückstand mit Eisenspänen und erhitzt in einer eisernen Retorte zur hellen Rothglühhitze. Dabei entweicht Kalium, welches in vorgeschlagenem Petroleum condensirt wird. (Chem. News **26**. 33.)

Merz u. **Weith**, Ueber die *Affinitätsverhältnisse des Kaliums und des Natriums*. Beide Elemente verhalten sich in einzelnen Fällen sehr verschieden. So z. B. lässt sich Natrium in Brom unverändert aufbewahren, während Kalium damit sofort heftig explodirt. Da schon das Natrium an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff substituiren kann (Natriumessigäther), so scheinen Versuche über das Verhalten des so viel mächtiger affinen Kaliums zu verschiedenen organischen Verbindungen von Interesse zu sein. (Ber. Chem. Ges. **5**. 646.)

S. E. Phillips, Ueber die *Atomgewichte des Indiums*. (Chem. N. **26**. 2.)

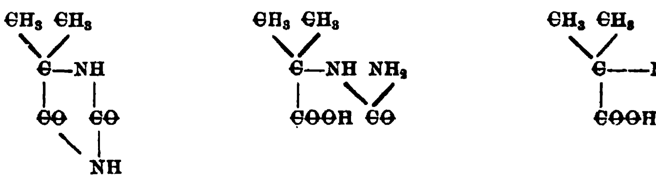
4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

Berthelot u. **Jungfleisch**, Ueber die *Chlorverbindungen des Acetylens und die Synthese von Julin's Chlorkohlenstoff*. (Ann. Chim. Phys. [4] **26**. 472; C.-Bl. 1870. 350.)

Urech, Ueber *Cyanderivate des Acetons* (vergl. C.-Bl. 1871. 468). Wirkt rauchende Salzsäure auf Aceton und ein Gemisch von Cyankalium und Kaliumcyanat ein, so wird durch Aufnahme von CNH u. $CNOH$ der Körper $C_5H_8N_2O_2$ *Acetonylharnstoff* oder *Dimethylhydantoin* (s. I.) gebildet. Daraus entsteht durch Kochen mit Barytwasser *Acetonuraminsäure* (II.) und durch Spaltung mit Säuren die *α-Amidoisobuttersäure* (III.)

I. II. III.



(Ber. Chem. Ges. **5**. 643.)

Ad. Claus und **Keerl**, Ueber *Thioisopropylalkohol* u. *Isopropylsulphonsäure*. Bringt man reines Isopropyljodid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulphhydrat zusammen, so tritt schon beim schwachen Erwärmen der penetrante Geruch eines flüchtigen Sulphhydrates hervor. Dieses gewinnt man durch Abdestilliren in Form eines Oeles, aus welchem sich durch Rectification neben einem höher siedenden Producte reiner Isopropylthioalkohol, C_3H_8S, darstellen lässt. Derselbe ist leichter als Wasser, mit Alkohol u. Aether in allen Verhältnissen mischbar und auch in Wasser nicht ganz unlöslich; aus der wässrigen Lösung fällt Quecksilberchlorid die Quecksilberverbindung als weissen, dicken, flockigen Niederschlag, der allmälig krystallinische Structur annimmt, aber auch von kochendem Wasser nicht gelöst wird. Von conc. Salpeters. wird der Thioalkohol sehr energisch angegriffen: beim Bewegen der übereinander geschichteten Flüssigkeiten erfolgt plötzlich unter bedeutender Erhitzung explosionsartige Reaction. Verdünnte Salpetersäure reagirt erst beim Erwärmen: es tritt dann, indem sich das Oel allmälig löst, eine prachtvolle tief dunkelrothe Färbung ein, die bei fortgesetztem Erwärmen wieder verschwindet. In beiden Fällen

wird neben wechselnden Mengen von Schwefels. eine neue Säure gebildet: *Isopropylsulphonsäure*, $C_3H_7.SO_3.OH$. Man erhält dieselbe nach vollständigem Eindampfen der salpeters. Lösung beim Erkalten als strahlig krystallinische Masse, die durch Ueberführung in das Bleisalz, Abfiltriren der Lösung vom schwefels. Blei, Ausfällen mit Schwefelwasserstoff u. wiederholtes Eindampfen ganz rein erhalten wird. Die Säure schmilzt unter 100° C. und bildet meist gut krystallisirende Salze, von denen das Kali- und Natronsalz, in kochendem Alkohol löslich, besonders charakteristisch sind: eine Reihe von Analysen bestätigen die oben angegebene Formel. Dieselbe Säure erhält man direct aus dem Isopropyljodid durch Behandlung desselben mit schwefligsaurem Kali. (Ber. Chem. Ges. 5. 659.)

Berthelot, Ueber die *Synthese des Glycerins*. C. Friedel und R. Silva haben dargethan, dass durch Behandlung von Isopropylchlorür mit Chlor Propylenchlorür entsteht, welches in Trichlorhydrin umgewandelt werden kann. Da man nun das Isopropylchlorür gewinnen kann, ohne von einem Glycerinderivate auszugehen, so ist dadurch die Synthese des Glycerins durchgeführt (C.-Bl. 1872. 3 u. 267). Vf. wendet dagegen ein, dass die genannten Chemiker das Isopropylchlorür mit Hülfe von Glycerin bereitet haben und sucht darzuthun, dass die beobachtete Bildung von Trichlorhydrin von einer Verunreinigung mit einer Allylenverbindung herrührt. Er führt an, dass aus Aceton bereitetes Isopropylchlorür, im Sonnenlichte mit Chlor behandelt, kein Trichlorhydrin, sondern isomere Producte liefert, welche, auf 160—170° mit Wasser erhitzt, nur langsam angegriffen werden, jedenfalls aber kein Glycerin liefern. Friedel und Silva haben aber besonders hervorgehoben, dass es der Einwirkung von Chlorjod bei 160° bedarf, um das Propylenchlorür in Trichlorhydrin zu verwandeln, wodurch die Versuche von B. ihre Beweiskraft verlieren. (Ber. Chem. Ges. 5. 580.)

C. Friedel und **R. Silva** halten gegenüber dieser Kritik Berthelot's über die *Synthese des Glycerins* ihre Resultate vollständig aufrecht und wenn Berthelot, von aus Aceton bereitetem Isopropylchlorür ausgehend, kein Trichlorhydrin erhalten hat, so liegt der Grund einfach darin, dass derselbe unter absolut verschiedenen Bedingungen gearbeitet hat. Die von den Vff. beobachtete Bildung von Trichlorhydrin aus Propylenchlorür kann nicht einer Verunreinigung desselben mit einer Allylverbindung zugeschrieben werden, denn jene haben dargethan, dass man dasselbe nur langsam in Trichlorhydrin umwandeln wird und dass der angegriffene Theil, ebenso gut wie das ursprüngliche Product, Trichlorhydrin liefert. (Ber. Chem. Ges. 5. 649.)

J. Ossikovszky und **G. Barbaglia,** Beitrag zur Kenntniss der *Mesoxalsäure*. Die Vff. haben durch Umwandlung des Chloroxalsäure-Aethyläthers in die Cyanverbindung u. nachherige Verseifung des Productes die Aethylmesoxal-, resp. die freie Mesoxalsäure zu erhalten versucht. Die Cyanverbindung verhält sich gegen Wasser und Alkohol analog der Chlorverbindung, zersetzt sich daher leicht in Oxalsäure, Blausäure und Alkohol. Jeder Versuch, die Cyangruppe in $COOH$ überzuführen, scheiterte. Ossikovszky gedenkt den Versuch anzustellen, ob man nicht die Mesoxalsäure, analog der Synthese aromatischer Säuren, durch Einwirkung von Chloroxalsäure, Chlorkohlensäure-Aethyläther und Natrium erhalten könne. — *Acetyl-Oxaminsäure-Aethyläther*. Trägt man in 1 Mol. Chloroxalsäure-Aethyläther 2 Mol. geschmolzenen Acetamids ein, so tritt schon in der Kälte mässige Erwärmung ein; erwärmt man das Gemisch im Wasserbade so lange, als ClH-Entwicklung nachweisbar ist und lässt hierauf erkalten, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer aus Nadeln bestehenden Krystallmasse. Erschöpft man das Product mit Aether, so bleibt freies und etwas ClH-Acetamid im Rückstande; die ätherische Lösung hinterlässt beim Abdestilliren des Aethers eine zähe, schwer bewegliche, sauer reagirende Flüssigkeit. Dieselbe von anhängendem Aether durch getrockneten Luftstrom bei 35° C. befreit, zeigte folgendes Verhalten: Mit $CaCl_2$-Lösung kein Niederschlag; mit conc. $NaOH$ gekocht, starke Ammoniakentwicklung; mit $AgNO_3$ äusserst schwache Opalisirung, unlöslich in NO_3H. Behandelt man das Product mit Wasser und kocht, so entwickelt sich reichlich Essigäther und die Flüssigkeit hinterlässt beim Eindampfen saures oxals. Ammoniak.

$$\begin{array}{l} CO-HN-CO-CH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} COO \\ | \\ COONH_4 \end{array}$$

Beim Versuche, den Körper durch Destillation zu reinigen, zersetzt sich derselbe; unter Abscheidung von Kohle tritt zuerst der Geruch nach Essigäther, später der des Acetamids auf. Der Körper, lange aufbewahrt, scheidet Krystalle ab. (Ber. Chem. Ges. 5. 667.)

Musculus, Untersuchungen über die *Umwandlung des Traubenzuckers in einen dextrinartigen Körper*. Löst man trocknen Traubenzucker in conc. und abgekühlter Schwefels., setzt darauf Alkohol hinzu und überlässt die Mischung an einem kühlen Orte sich selbst, so setzt sich nach und nach ein weisser Körper ab, der nach dem Waschen mit Alkohol alle Eigenschaften des Dextrins besitzt, jedoch durch sein Rotationsvermögen davon differirt. Dasselbe ist ungefähr doppelt so gross als das des Traubenzuckers. (Ber. Chem. Ges. 5. 648.)

G. Bouchardat, Ueber den *Dulcit* und die *Zuckerarten* im Allgemeinen. (Ann. Chim. Phys. [4] **27**. 68; C.-Bl. 1872. 246. 435.)

Ponomareff, *Synthese der Parabansäure.* Wenn man Phosphortrichlorid zu einem Gemenge von Harnstoff und Oxalsäure bringt, so beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur die Einwirkung unter Erwärmung und Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure. Nach der Abkühlung erhält man eine feste krystallinische Masse, welche sich leicht in Wasser löst und daraus in dünnen, durchscheinenden, farblosen Prismen krystallisirt. Letztere sind in Alkohol unlöslich und ihre wässrige Lösung giebt auf Zusatz von salpeters. Silber einen in Wasser unlöslichen Niederschlag; in überschüssiger Salpetersäure lösen sich die Krystalle leicht. Der Körper scheint Parabansäure zu sein. Die Analysen des Silbersalzes stimmen gut mit der Formel $\Theta_3Ag_2N_2\Theta_3$, aber die für Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff erhaltenen Zahlen passen nicht zu der Formel $\Theta_3H_2N_2\Theta_3$; sie führen vielmehr zu einer der beiden Formeln $\Theta_3H_2N_2\Theta_3.2\,H_2\Theta$ oder $\Theta_3H_2N_2\Theta_3.H_2\Theta$. Bei 100°.findet eine geringe Gewichtsabnahme Statt, doch betrug dieselbe in 7 Tagen nur 5,20 p. c; oberhalb 100° scheint sich der Körper zu zersetzen. Der Austritt von $H_2\Theta$ musste 13,6 und von $2\,H_2\Theta$ 24 p. c. Verlust bewirken. (Bull. Soc. Chim. **18**. 97.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

Rommier berichtet über das Vorkommen des *Mesitylens im Steinkohlentheeröle* und theilt Versuche mit, welche er in der Absicht angestellt hat, das *Penten* von Carius in den flüchtigsten Theilen des Theeröles zu suchen. Wie zu erwarten, hat er ein negatives Resultat erhalten und ausser Schwefelkohlenstoff und Benzin kein bestimmtes Product gefunden. (Ber. Chem. Ges. **5**. 649.)

A. van Dorp, Ueber das *Dimethylanthracen.* Durch Einwirkung von Chlor auf grössere Mengen siedenden Steinkohlentheerxylols erhielt Vf. nach wiederholtem Fractioniren ein zwischen 190 und 200° siedendes Product, das zum grössten Theile aus dem gesuchten Xylylchlorid bestand. Dieses wurde in zugeschmolzenen Röhren mit Wasser auf 210° erhitzt, wonach man aus dem Rohproducte eine Verbindung erhielt, welche nach gehöriger Reinigung die Zusammensetzung des Dimethylanthracens besass. Dasselbe ist in seinem Aeusseren dem Anthracen sehr ähnlich; man erhält es leicht in grossen glänzenden Blättern, denen eine schwache Gelbfärbung hartnäckig anhaftet. Vorsichtig sublimirt, wird es rein weiss mit der blau-violetten Fluorescenz, welche auch das ganz reine Anthracen zeigt, erhalten. Der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 200°. Es löst sich in den üblichen Lösungsmitteln, ungefähr in demselben Verhältnisse, wie Anthracen. Eine charakteristische Pikrinsäureverbindung zu erhalten, ist dem Vf. nicht gelungen. In Eisessig gelöst, wird es bei Zusatz von Chromsäure zu einem in Eisessig leicht, in Kali unlöslichen Körper oxydirt, der bei 153° schmilzt und in gelben Blättchen sublimirbar ist. Bei der Analyse desselben wurden Zahlen erhalten, die ziemlich mit der Formel des Dimethylantrachinons übereinstimmen. Daneben entsteht in geringerer Menge eine zweite, in Kali nicht, in Eisessig schwer lösliche Substanz, die in gelben Nadeln sublimirt und einen höheren Schmelzpunkt besitzt. Durch Verwandeln dieser Oxydationsproducte in die Sulphosäure und nachheriges Schmelzen mit Kali ist es nicht gelungen, den dem Alizarin entsprechenden Farbstoff zu erzeugen. Zwar färbt die Schmelze sich vorübergehend violet, der Farbstoff wird aber gleich wieder zerstört. (Ber. Chem. Ges. **5**. 674.)

L. Barth, Ueber die Einwirkung von *schmelzendem Kali auf Benzoësäure.* (Ann. Chem. Pharm. **164**. 138; C.-Bl. 1872. 533.)

Ad. Claus theilt mit, dass er mit dem Versuche beschäftigt sei, *durch Schmelzen der zweifach halogenisirten Benzoësäure mit Kalihydrat* die entsprechenden *Dioxybenzoësäuren* darzustellen; es scheint, dass dies bei Anwendung von gebromter Chlorsalylsäure vollkommen gelingt, wenn man beim Schmelzprocesse bestimmte Grenzen in der Temperatur und in der Concentration des Kalis beobachtet. (Ber. Chem. Ges. **5**. 658.)

R. Kölle, Ueber *Sulphoparaoxybenzoësäure.* (Ann. Chem. Pharm. **164**. 150; C.-Bl. 1872. 533.)

Merz und **Kollarits**, Ueber *Synthesen von Ketonen.* Ganz analog wie *Diphenylketon* (C.-Bl. 1872. 453) kann auch ein *Tolylphenylketon* erhalten werden, und zwar ist die Ausbeute eine sehr reichliche. Das Keton ist mit demjenigen von Zincke aus Benzyltoluol identisch; durch Oxydation wurde dieselbe Benzoylbenzoësäure erhalten. — Naphtalin mit Benzoësäure und Phosphorsäure-Anhydrid erhitzt, liefert *Naphtylphenylketon*, $\Theta_{10}H_7—\Theta\Theta—\Theta_6H_5$, als ein dickes, etwas röthliches Oel, welches bei hoher Temperatur ohne Zersetzung übergeht und bei längerem Stehen krystallinisch erstarrt. (Ber. Chem. Ges. **5**. 645.)

Henry E. Armstrong, Einwirkung von *Jod, Brom und Chlor auf eine alkoholische Lösung von Nitrophenolschwefelsäure.* Es bilden sich hier die entsprechenden mono-substituirten Nitrophenolschwefelsäuren, während, wenn die Jodirung, Bromirung und Chlorirung in wässriger Lösung vorgenommen wird, man stets ein Dijod-, Dibrom- oder Dichlornitrophenol erhält. Die Jodirung wurde nach der Methode von Hlasiwetz u. Weselsky

vorgenommen; man gewinnt beinahe die ganze theoretisch verlangte Menge von Jodnitrophenolsulphosäure. (Ber. Chem. Ges. **5.** 540.)

Henry E. Armstrong bespricht die von Petersen aufgestellte Regelmässigkeit in dem Unterschiede der *Schmelzpunkte correspondirender Chlor- und Bromnitrophenole* (vergl. C.-Bl. 1871. 380). Petersen hat das aus Dinitrophenol dargestellte Dinitrobromphenol dem von ihm zuerst bereiteten, bei 114° schmelzenden Dinitrochlorphenol entsprechend angenommen; nach Armstrong ist es aber analog dem von Faust u. Saame gewonnenen. Obige Ansicht, sowie der von Laurent irrig ermittelte Schmelzpunkt liessen Petersen als wahrscheinlich annehmen, dass die Schmelzpunkte der gebromten Verbindungen 3—4 Grade niedriger seien als die der analogen gechlorten Körper. Dies Verhältniss existirt aber ganz und gar nicht, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

Bromorthonitrophenol schmilzt bei	102°	Dibromnitrophenol schmilzt bei	117,5°
Chlororthonitrophenol schmilzt bei	109°	Dichlornitrophenol schmilzt bei	121,5°
Differenz f. d. Bromverbindung	—7°	Differenz	—4°
Dibromorthonitrophenol schmilzt bei	132°	Bromdinitrophenol schmilzt bei	117°
Dichlororthonitrophenol schmilzt bei	125°	Chlordinitrophenol schmilzt bei	110,5°
Differenz	+7°	Differenz	+6,5°
Bromnitrophenol schmilzt bei	88°	Dinitrobromphenol schmilzt bei	78°
Chlornitrophenol schmilzt bei	86,5°	Dinitrochlorphenol schmilzt bei	80,5°
Differenz	+1,5°	Differenz	—2,5°

Selbst wenn diese Schmelzpunkte nur annähernd richtig wären, so erhellt aus denselben doch zur Genüge, dass zwischen den Schmelzpunkten analoger gechlorter und gebromter Verbindungen einer und derselben isomeren Reihe ein regelmässiger Unterschied nicht vorhanden ist. Bromphenoldisulphosaures Kali wurde durch Einwirkung von Brom auf phenoldisulphosaures Kali erhalten. Mit Salpetersäure in der Kälte behandelt, liefert es das Kalisalz einer Bromnitrophenolsulphosäure, welches durch weitere Einwirkung von Salpetersäure in das oben erwähnte, bei 117° schmelzende Dinitrobromphenol übergeht. Wird sehr starke Salpetersäure angewendet, so erhält man leicht Pikrinsäure. (Ber. Chem. Ges. **5.** 539.)

Merz und **Weith**, Ueber Reactionsverhältnisse des *Brombenzols und Anilins*. Anilin allein bleibt bekanntlich beim Erhitzen mit Brombenzol intact. Es wurden daher die Affinitäts-Abstände durch Einführung von Kalium ins Anilin erweitert. Von Natrium wird das Anilin nicht angegriffen, wogegen das Kalium sich leicht löst. Wird das Reactionsproduct mit Brombenzol erhitzt, so erfolgt eine heftige Reaction. Nach Beseitigung des überschüssigen Anilins hinterblieb ein dickes Oel, das allmälig fest wurde. Durch fractionirte Destillation konnte aus demselben *Diphenylamin*, dann ein noch höher siedender Körper isolirt werden. Die Analyse ergab die Formel $C_{18}H_{15}N$. Hiernach, wie aus den Entstehungsverhältnissen erscheint die Substanz als *Triphenylamin*, $(C_6H_5)_3N$. Die Verbindung bildet dicke, grosse, tafelförmige Krystalle, welche sich in Weingeist nur spärlich, leichter in Ligroin lösen. Wie zu erwarten, ist das Triphenylamin ein völlig neutraler Körper; es schmilzt bei 126—127° und geht bei hoher Temperatur unzersetzt über. Je nach Umständen giebt das Triphenylamin vorzüglich blaue und grüne Farbenreactionen. Es wurde aus dem Anilin mehr Triphenylamin als Diphenylamin erhalten, woraus das Prädominiren von Dikaliumanilin, $C_6H_5.NK_2$ folgt. — Aehnlich wie aus Anilin kann die Triphenylverbindung auch aus Diphenylamin erhalten werden. Es werden Versuche um Erlangung von Tritolylamin und anderer aromatischer Triamine in Aussicht gestellt. (Ber. Chem. Ges. **5.** 646.)

J. de Montgolfier, Ueber die *Camphinsäure*. Nach Kachler ist die von Berthelot dargestellte Camphinsäure ein Gemenge von Carbolsäure und einem sauren Harze (C.-Bl. 1872. 114). Vf. hat nach Berthelot's Methode, d. h. durch Erhitzen von Campher mit alkoholischer Kalilösung Camphinsäure dargestellt und versucht, dieselbe mit Wasserdampf zu destilliren. Dabei fand sich selbst nach mehreren Stunden im Destillate keine Spur von Campholsäure. Mit Salpetersäure behandelt, giebt die Camphinsäure ein nitrirtes Harz, aber keine Camphersäure. Diese Resultate stimmen mit den Beobachtungen Berthelot's überein. Campholsäure geht unter gleichen Umständen in Camphers. über. Die Camphinsäure ist fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in siedendem Wasser, woraus sie sich beim Erkalten in Form fadenförmiger Flocken abscheidet. Sie dreht die Polarisationsebene rechts $[\alpha]j = +15,8°$ bei 21°C. Die von Kachler entdeckte Camphoronsäure (C.-Bl. 1871. 677) erhält man leicht, wenn man die Mutterlaugen von der Darstellung der Camphersäure mit Ammoniak sättigt und mit Bleiessig niederschlägt. Sie dreht in wässriger Lösung die Polarisationsebene links $[\alpha]j = -19°$. Die Sulphocamphersäure, $C_{18}H_{16}S_2O_{12}$, und die Sulphocamphorate sind inactiv, obgleich sie von Camphersäureanhydrid abstammen, welches in Benzinlösung ein Rotationsvermögen von —7° besitzt. Die Camphersäure, von welcher alle diese Körper abstammen, besitzt in alkoholischer Lösung ein Rotationsver-

mögen von $[\alpha]j = +48,2^{\circ}$. Aber erst nach vielfach wiederholten Krystallisationen erreicht sie diese Zahl. (Bull. Soc. Chim. **18.** 114.)

C. R. A. Wright, Ueber Einwirkung von *Phosphorsäure auf Morphin*. Die Reaction verläuft ähnlich wie mit Codeïn, nur werden die Morphin-Polymeren durch Austritt von Wasser gleichzeitig in Apo-Derivate verwandelt. Die vermischten Apo-Basen werden aus der sauren Lösung durch kohlens. Natron niedergeschlagen und so von unverändertem Morphin getrennt. Der Niederschlag enthält eine kleine Menge einer in Aether löslichen Substanz, welche Apomorphin zu sein scheint. Der in Aether unlösliche Theil giebt beim Auflösen in Salzsäure und darauf folgenden Niederschlagen mittels kohlensauren Natrons, Diapotetramorphin, $\Theta_{136}H_{148}N_8\Theta_{22}$, das sich mit Leichtigkeit oxydirt. Dieser Körper in Salzsäure gelöst und verdampft, hinterlässt einen in Wasser löslichen Syrup; aus dieser letzteren Lösung schlägt sich durch conc. Salzsäure das Hydrochlorat einer neuen Base nieder, $\Theta_{136}H_{146}Cl_2N_8\Theta_{20}.8HCl$, welche von Chlortetramorphin durch $-H_4\Theta_4$ unterschieden ist. Eine entsprechende Jodverbindung wird durch Behandlung von Diapotetramorphin mit Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphor erhalten. In seinen physiologischen Wirkungen scheint Diapotetramorphin ebenso heftig Brechreiz erregend zu sein, wie Apomorphin. (Chem. N. **25**. 284; Ber. Chem. **5**. 538.)

W. H. Perkin, Ueber einen Farbstoff, welcher bei der *Darstellung von Alizarin aus Anthracen* als Nebenproduct entsteht. Dieser ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, krystallisirt aus Eisessig mit gelber Farbe und hat dieselbe Zusammensetzung wie das Purpurin, $\Theta_{14}H_8\Theta_5$, von welchem er sich aber durch seine Reactionen unterscheidet: Seine ätherische Lösung zeigt nicht die charakteristischen Streifen des Purpurins und in Alkalien löst er sich mit violetter, nicht mit rother Farbe. Er differirt ebenfalls von dem Alizarin in seinen Reactionen, so dass man ihn als eine von beiden genannten Stoffen verschiedene Substanz ansehen muss. (Chem. News **25**. 284.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Rob. F. Fairthorne, Darstellung des *Aesculins*. (Chem. News **26**. 4.)

E. Salkowski, Ueber die Bildung der *Schwefelsäure und des Harnstoffes und das Verhalten des Taurins im Thierkörper*. Die folgenden Versuche hat Vf. seit Anfang dieses Jahres angestellt und veröffentlicht sie in Folge der Mittheilung von O. Schultzen „über die Entstehung des Harnstoffes im Thierkörper."

Bekanntlich erleiden die mit der Galle in den darin ergossenen Gallensäuren, die Glycocholsäure und Taurocholsäure im Darme eine Spaltung, aus der Cholalsäure, Glykocoll und Taurin resultiren. Von der ersteren ist es wahrscheinlich, dass sie zum grössten Theile durch die Fäces entleert wird; das Glykocoll ist in den Darmausscheidungen nicht zu finden, es wird wieder resorbirt u. geht, wie man nach den Untersuchungen von Schultzen und Nencki jetzt mit Bestimmtheit behaupten kann, in Harnstoff über. Das Taurin endlich findet sich nur in minimalen Quantitäten und nicht erstarrt in den Fäces wieder, von einer weiteren Spaltung desselben im Darme ist nichts bekannt; man muss daher annehmen, dass es — ebenso wie das Glykocoll — wieder in die Säftemasse des Körpers zurückkehrt, eine Annahme, die in seiner verhältnissmässig grossen Löslichkeit eine Stütze findet. Seine weiteren Schicksale sind unbekannt — im Blute ist es nicht zu finden, ebenso wenig geht es in die Secrete, speciell in den Harn über. — Bei dieser Sachlage und bevor noch die Untersuchungen von Schultzen die Entstehung des Harnstoffes und der Schwefelsäure auf eine so überraschende Weise aufgeklärt hatten, war in der That die Annahme äusserst naheliegend, dass der Schwefel des Taurins zu Schwefelsäure oxydirt werde, welche je, an Alkali gebunden, reichlich in jedem Harn enthalten ist und dass, wenn nicht alle, so doch der grösste Theil der Schwefelsäure des Harns aus dem Taurin der Galle hervorgehe. Diese Hypothese — der man allerdings die grosse Resistenz des Taurins gegen oxydirende Agentien entgegenhalten konnte — ist in der That in der Physiologie bis jetzt geläufig, ein Versuch, sie zu beweisen, aber nie gemacht.

Des Vf's. Versuche haben in zweifacher Beziehung unerwartete Resultate gegeben: einmal zeigte es sich nämlich, dass verschiedene Thierklassen sich in ihrer chemischen Einwirkung auf das Taurin verschieden verhalten und 2. dass die Hauptwirkung, wo sie überhaupt stattfindet, nicht in der Blutbahn erfolgt, sondern im Darme.

Beim Menschen u. Hunde wird mit der Nahrung eingeführtes Taurin zum allergrössten Theile resorbirt und durch den Harn wieder ausgeschieden, wie Schwefelsäure- u. Schwefelbestimmungen in demselben auf einfache Weise ergeben. Die Schwefelsäure des Harns nimmt nicht zu, ein Auftreten an unterschwefliger Säure ist nicht zu constatiren. Selbst bei so grossen Quantitäten, wie 15 Grm. in 3 Tagen, ist die Ausscheidung durch den Harn eine nahezu vollständige.* Man kann danach wohl behaupten, dass unter den normalen

*Bei der Reindarstellung des Taurins aus dem Harne ergiebt sich allerdings ein kleines Deficit gegenüber den Schwefelbestimmungen.

Verhältnissen das Taurin nicht das Bildungsmaterial für die Schwefelsäure darstellt und Vf. darf dieses Resultat wohl insofern als eine Bestätigung der Angaben SCHULTZEN's bezeichnen, als es eine diesen entgegenstehende Hypothese beseitigt. Auf der anderen Seite lassen sich aber gegen die von SCHULTZEN aufgestellte Theorie über die Bildung der Schwefelsäure und des Harnstoffes, wie dem Vf. scheint, sehr gewichtige Bedenken erheben: 1. Setzt die Theorie voraus, dass aller Schwefel als Schwefelsäure ausgeschieden wird. Sehen wir nun auch von der sicher nur geringen Menge des mit den Fäces ausgeschiedenen Taurins ab, so enthält doch jeder Harn, vor Allem aber der Hundeharn bei der (von SCH. in der Regel angewandten) Fütterung mit Brod und Milch eine ganz erhebliche Quantität schwefelhaltiger organischer Körper. Nach einer Tabelle, in welcher Verf. diese Bestimmungen mit aller Sorgfalt ausgeführt hat, sind nur $\frac{3}{4}$ des Schwefels im Harne als Schwefelsäure ausgeschieden, $\frac{1}{4}$ in anderer Form. 2. Acceptirt man das von SCH. für die normalen Vorgänge angegebene Schema, so muss auf je 2 Mol. Stickstoff 1 Mol. Schwefel ausgeschieden werden. Ein solches Verhältniss findet jedoch nicht entfernt statt. In der dem Vf. vorliegenden Versuchsreihe kommen auf ungefähr 3,5 Grm. Stickstoff (pro Tag) kaum 0,2 Schwefel (als Schwefelsäure), während die Theorie von SCH. 4 Grm. verlangt. Ferner: man kann die täglich ausgeschiedene Harnstoffmenge beim Menschen auf ca. 25 Grm. veranschlagen, die Schwefelsäure höchstens auf 2,5 Grm. Auch hier ist also das geforderte Verhältniss durchaus nicht vorhanden. Die von SCH. gegebene Darstellung mag daher für alle Schwefelsäure gelten, sie gilt aber sicher nur für einen kleinen Bruchtheil des Harnstoffes. Ueber den Verbleib des normaler Weise im Darme enthaltenen Taurins haben des Vf's. Versuche also keine Aufklärung gebracht, jedoch hält er es durchaus nicht für undenkbar, dass es durch den Blutstrom auf's Neue der Leber zugeführt und zur Bildung von Taurocholsäure verwendet wird.

Durchaus anders ist nun das Verhalten des Taurins bei Pflanzenfressern, wenn man die an Kaninchen erhaltenen Resultate verallgemeinern darf. Allerdings scheiden auch sie das Taurin zum grössten Theile unverändert durch den Harn wieder aus, wenn man es ihnen in wässeriger Lösung unter die Haut spritzt, allein es ist bemerkenswerth, dass ein kleiner Theil constant zu Schwefelsäure oxydirt wird, welche an Alkali gebunden im Harne erscheint und die normale Schwefelsäure desselben bis zu dem Grade vermehrt, dass die Deutung nicht zweifelhaft sein kann. Weit energischer wirkt aber der Organismus des Kaninchens auf das Taurin ein, wenn man es, wie beim Menschen und Hunde, in den Magen einführt. Selbst bei relativ grossen Quantitäten bleibt nur ca. $\frac{1}{4}$ desselben unangegriffen (bei kleineren noch weniger) und erscheint als solches im Harne wieder, fast $\frac{1}{4}$ des im eingeführten Taurin enthaltenen Schwefels findet man als unterschweflige Säure wieder, mehr wie die Hälfte als Schwefelsäure, beide an Alkali gebunden. Man kann wohl annehmen, dass der grösste Theil der Schwefelsäure seine Entstehung einer secundären Reaction verdankt, aus der Oxydation der unterschwefligen Säure hervorgeht. Es gelingt leicht, durch Einspritzungen von Taurinlösungen in den Magen die Schwefelsäure des Harns auf das 4—5fache der normalen Menge zu steigern. Der hierdurch bedingte Verbrauch an Alkali ist vielleicht der Grund, warum Kaninchen an längere Zeit fortgesetzter Taurinfütterung zu Grunde gehen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 636.)

O. Schmiedeberg u. O. Schultzen, Untersuchungen über die *Kynurensäure* und deren Zersetzungsproduct, das *Kynurin*. Die Kynurensäure wurde bekanntlich von LIEBIG im Hundeharn entdeckt. Zur Darstellung derselben dampft man den Harn entweder direct oder nach Fällung mit Bleizuckerlösung und Entfernung des überschüssigen Blei's durch H_2S auf ein Dritttheil seines Volums ein, säuert mit Salz- oder Salpeters. an und lässt tagelang an einem kühlen Orte stehen. Die abgeschiedene Kynurens. trennt man von dem häufig mitfallenden kleinkörnigen Schwefel und etwas Harns., am besten durch verd. Ammoniak, worin sie sich leicht löst, oder man versetzt den frisch entleerten Harn mit Salzs.; die Löslichkeit der Säure ist so gering, dass dadurch fast gar kein Verlust entsteht. Die Reinigung der Kynurensäure bietet grosse Schwierigkeiten, weil ihr in ähnlicher Weise, wie der Harns., Farbstoffe des Harns mit grosser Hartnäckigkeit anhaften. Am leichtesten erhält man die Säure rein durch vielfach wiederholtes Auflösen in Ammoniak, Entfärben mit Blutkohle und Fällen der heissen verdünnten Lösung mit Essigs.; die Säure scheidet sich bei diesem Verfahren langsam in grösseren, glänzenden, platten Nadeln aus, während die essigsaure Lösung bei jeder Operation ziemlich beträchtliche Mengen Farbstoff neben minimalen Mengen von Kynurens. in Lösung behält. Nach häufigem Wiederholen der Operation erhält man die Substanz in silberweissen glänzenden Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser, welches erst bei 150° vollkommen entweicht; dieselbe ist in heissem und kaltem, salpeter- und salzsäurehaltigem Wasser so gut wie unlöslich, ziemlich löslich in den conc. Säuren. In heissem Alkohol löst sie sich nicht unbeträchtlich und scheidet sich beim Erkalten theilweise in feinen weissen Nadeln aus; auch in Aether ist sie etwas löslich. Bei einer Temperatur von 246 bis 266° schmilzt sie unter lebhafter Gasentwickelung zu einem klaren braunen Liquidum, welches später nur langsam erstarrt. Conc. Jodwasserstoffs. verwandelt dieselbe bei 180° im zugeschmolzenen Rohre in compacte Prismen, ohne sie sonst zu verändern. Mit

Baryt bildet die Säure ein schwer lösliches, in glänzenden compacten farblosen Nadeln krystallisirendes neutrales Salz mit 3 Mol. Krystallwasser, welche erst zwischen 150 und 160° vollkommen entweichen. Mit Silber und anderen einwerthigen Metallen werden traitable Verbindungen nicht erhalten.

Das *kynurensaure Barium* ist ziemlich schwer löslich in heissem, wenig löslich in kaltem Wasser, wird aber durch überschüssiges Barythydrat leicht in Lösung erhalten, vielleicht durch Bildung eines basischeren oder wahrscheinlicher durch Bildung eines mehratomigen Salzes, da die Kynurens. wahrscheinlich zweimal die Gruppe ΘH enthält. Wenn man durch die überschüssigen Baryt enthaltende Lösung Kohlens. leitet, so wird sämmtlicher überschüssige Baryt und zugleich auch der grösste Theil des jetzt neutralen Salzes mitgefällt, welches jedoch durch siedendes Wasser vom Bariumcarbonat getrennt werden kann. Diese Erscheinung hat wohl Liebig zu dem Glauben veranlasst, dass die Kynurens. aus ihrem Bariumsalz durch Kohlens. abgeschieden werde. Die Analysen der freien Säure und des Barytsalzes führen zu folgenden Formeln: $\Theta_{20}H_{14}N_2\Theta_6 + 2H_2\Theta$ = Kynurens. und $\Theta_{20}H_{12}N_2\Theta_6Ba + 3H_2\Theta$ = kynurens. Barium.

Kynurin. Erhitzt man trockene reine Kynurensäure im Luft- oder Sandbade vorsichtig auf 265° C., so schmilzt dieselbe unter reichlicher Entwickelung ganz reiner Kohlens. zu einem braunen Liquidum. Wenn man dieses nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, so löst sich Alles leicht bis auf einen geringen kohligen Rest und etwas unveränderte Kynurens. Durch etwas Blutkohle gelingt die Entfärbung der Lösung leicht und aus dem Filtrate scheiden sich bei geeigneter Concentration und längerem Stehen in der bedeckten Schale wunderschöne glashelle, zu Drusen vereinigte Prismen aus, welche mit kaltem Wasser ohne erheblichen Verlust gewaschen werden können, sich aber beim gelindesten Erwärmen sofort in der Mutterlauge auflösen. Die Krystalle sind wasserfrei, luftbeständig, von neutraler Reaction, ziemlich leicht löslich in Alkohol, binden bei längerem Stehen an der freien Luft etwas Kohlens. Mit Salzs. liefern sie ein in farblosen Nadeln krystallisirendes wasserhaltiges Salz, welches mit Platin und Goldchlorid sehr schön krystallisirende Verbindungen giebt. Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 201° C. Die Analyse der Substanz und deren Verbindungen führte zu folgenden Formeln: $\Theta_{18}H_{14}N_2\Theta_2$ = Kynurin, ferner $\Theta_{18}H_{14}N_2\Theta_2 + 2HCl + 2H_2\Theta$, und $\Theta_{18}H_{14}N_2\Theta_2 + 2HCl + PtCl_4$. Dass die beiden vorstehend beschriebenen Körper der aromatischen Reihe angehören, geht aus ihrer Formel und ihren Reactionen mit Sicherheit hervor. Ihre Constitution wird sich bei weiteren Versuchen ergeben. (Ann. Chem. Pharm. **164.** 155.)

G. Roster, Ueber eine neue Sorte von *Harnsteinen des Ochsen.* Ein Thierarzt von Pietra Santa (Italien) hatte vor einigen Jahren die Beobachtung gemacht, dass die Ochsen auf dem Felde von Zeit zu Zeit mit dem Urin Steine absondern, welche von denen, die man gewöhnlich bei diesen Thieren findet, verschieden waren. Vf. erhielt von diesen Steinen einige zur Untersuchung. Der grösste wog 1,02 Grm., war 25 Mm. lang und 8 Mm. im Durchmesser; der kleinste war nur 6 Mm. lang und 5 Mm. im Durchmesser und wog 0,15 Grm. Die Steine waren sehr leicht, doch schwammen sie nicht im Wasser; sie waren strohgelb oder graugelb. Ihre Gestalt war sehr verschieden. Im Innern zeigten sie keine Schichtungen, wohl aber deutlich krystallinische Structur. Diese Steine bestehen fast ganz aus dem Magnesiasalz einer organischen Säure (*Lithurinsäure.*, ac. lithurique) von der Zusammensetzung $\Theta_{30}H_{36}N_2Mg\Theta_7$. Durch Behandlung mit Salzs. konnte die freie Säure abgeschieden werden, welche in Form feiner, durchscheinender, zu Büscheln oder Gruppen vereinigter Nadeln erhalten wurde; Schmelzp. 204—205°; ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol und gar nicht löslich in Aether. (C. r. **75**. 630.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Hugo Tamm hat ein *Mineral* analysirt, dessen Ursprung er nicht erfahren konnte. Dasselbe zeigte die Zusammensetzung 88,05 Wolfram, 5,60 Eisen, 0,15 Mangan und 6,20 unbestimmte Substanzen. (Chem. N. **26**. 13.)

George Gladstone, *Vulkanischer Sand*, gesammelt beim letzten Ausbruche des Vesuvs auf der Insel Ischia. Derselbe bestand aus feinen Quarzkörnern, welche mit manganetischem Eisenoxyd überzogen waren. Letzteres liess sich durch Salzs. entfernen, wonach der reine weisse Quarzsand zurückblieb. (Chem. N. **26**. 97.)

Story Maskelyne, Ueber *Meteorsteine.* (Chem. N. **26**. 61.)

J. W. Mallet, Ueber die in einem *Meteorstein enthaltenen Gase.* Vf. hat einen im Staate Virginia gefundenen Meteoriten analysirt und durch Erhitzen im luftleeren Raume die darin enthaltenen Gase Anfangs bei Rothgluth, zuletzt bei Weissgluth ausgetrieben. Das Resultat war: 35,83 Wasserstoff, 38,33 Kohlenoxyd, 9,75 Kohlens. und 16,09 Stickstoff. Mehr als die Hälfte der Gesammtmenge ward in den ersten zwei Stunden gefunden, in den nächsten zwei Stunden wurden etwa 25 p. c. mehr entbunden. Verglichen mit den Gasen des Lenardo-Meteoriten (85,68 Wasserstoff, 4,46 Kohlenoxyd, und 9,86 Stickstoff) zeigt sich

eine bedeutende Verschiedenheit in den gegenseitigen Mengenverhältnissen. In dieser Beziehung zeigt der Virginia-Meteorit grössere Aehnlichkeit mit gewöhnlichem Schmiedeeisen, das nach GRAHAM enthält; 35,0 Wasserstoff, 50,3 Kohlenstoff, 7,7 Kohlens., 7,0 Stickstoff. Diese Analyse veranlasste GRAHAM, die Behauptung aufzustellen, dass eine prädominirende Menge von Kohlenoxyd in den eingeschlossenen Gasen eines Eisenminerales auf einen tellurischen Ursprung desselben deute. Da dieser Schluss aber nicht passt auf das Virginia-Mineral, so muss angenommen werden, dass es aus einer kosmischen Region stammt, in der Kohlenstoff eine ganz besonders wichtige Rolle spielt. Die Existenz solcher Regionen erscheint sehr wahrscheinlich nach einigen Beobachtungen von SECCHI u. HUGGINS. (Chem. N. **25**. 292; Ber. Chem. Ges. **5**. 591.)

7. Analytische Chemie.

Alfr. Hutchison Smee, Ueber die *Auffindung von Ammoniak in der atmosphärischen Luft*. Vf. zieht eine Glasröhre von 8—9 Zoll Länge an dem einen Ende zu einer Spitze aus, füllt dieselbe mit Eis und stellt sie mit der Spitze nach unten senkrecht auf. Das atmosphärische Wasser condensirt sich auf der äusseren Oberfläche. Man sammelt die abfliessenden Tropfen und bestimmt das Ammoniak mit NESSLER's Reagens. (Chem. N. **26**. 25.)

George E. Davis, Ueber ein *verbessertes Verfahren zur Chlorimetrie*. Folgende Modification des Penot'schen Verfahrens wird gegenwärtig viel in England angewendet. *Normallösung der Arsenigsäure:* 13,95 Grm. Arsenigs. werden in einer Aetznatronlösung gelöst, dann stark mit Wasser verdünnt, mit Salzs. angesäuert und das Ganze auf das Volumen eines Liters gebracht. 10 C.-C. dieser Lösung entsprechen 0,1 Grm. Chlor. Als *Indicator* dient eine conc. Lösung von schwefels. Indigo. Zur Darstellung der *Chlorkalklösung* wägt man 5 Grm. des zu untersuchenden, gut gemengten Materials ab, reibt es mit Wasser zu einem Brei, verdünnt mit Wasser, lässt absetzen, giesst die beinahe klare Flüssigkeit in einen Kolben von 250 C.-C. Inhalt und bringt auf solche Weise die ganze Probe in gelöstem und fein zertheiltem Zustande in den Kolben, worauf man bis zur Marke mit Wasser nachfüllt. *Ausführung der Analyse*: 10 C.-C. der Arsenigsäure-Normallösung werden in einem kleinen Kolben mit einem Tropfen der Indigschwefelsäurelösung versetzt; darauf setzt man aus einer passenden Bürette die gut umgerührte Chlorkalklösung zu, bis die blaue Färbung sich in eine bräunlichgelbe verwandelt. Die Anzahl der gebrauchten C.-C., in 500 dividirt, ergiebt dann den Procentgehalt der untersuchten Pròbe an disponiblem Chlor. — Der von Einigen erhobene Vorwand, dass das Verfahren zu niedrige Resultate gebe, weil zur Oxydation des schwefels. Indigos ein Ueberschuss von Chlorkalklösung erforderlich sei, ist zwar begründet, allein da ein einziger Tropfen zur Hervorbringung dieser Wirkung ausreicht, so darf dieser Fehler vernachlässigt werden. Die Behauptung, dass man die Chlorkalklösung nicht zu einer sauren Flüssigkeit treten lassen dürfe, weil dadurch etwas Chlor frei werden und verloren gehen könne, ist gleichfalls für die praktische Anwendung des Verfahrens ohne Bedeutung. Eine wesentliche Bedingung besteht darin, dass die Arsenigs. in einer Substanz gelöst wird, welche sich gegen die anzuwendenden Substanzen indifferent verhält. Dieser Bedingung wird durch die obige Vorschrift genügt, in gleicher Weise aber auch durch *Glycerin*, und Vf. bereitet seine Arsenigsäure-Normallösung gegenwärtig folgendermassen: 13,95 Grm. fein zerriebener Arsenigs. werden mit 40 C.-C. reinem Glycerin erwärmt, bis vollständige Lösung erfolgt ist, dann wird mit destillirtem Wasser bis auf 1 Lit. verdünnt. Vergleichende Versuche mit Lösungen beider Art ergaben vollkommen übereinstimmende Resultate. Die Lösung des zu prüfenden Chlorkalks muss stets im trüben Zustande angewendet werden, denn nach der Klärung giebt sie immer zu niedrige Resultate, weil der ungelöst bleibende Theil ebenfalls Chlor enthält. Um eine Bleichflüssigkeit nach diesem Verfahren zu untersuchen, werden 25 C.-C. derselben auf 250 C.-C. verdünnt und dann der Normalessigsäurelösung hinzugesetzt. Die verbrauchte Anzahl wird mit dem spec. Gewichte der Bleichflüssigkeit multiplicirt und das Product in 100 dividirt, wodurch man den Procentgehalt der Flüssigkeit an disponiblem Chlor erhält. (Chem. N. **26**. 25.)

F. Hamel beschreibt eine Methode zur *Kalibestimmung*, welche auf der Unlöslichkeit des überchlors. Kalis in Alkohol beruht. (Chem. N. **26**. 27.)

Hugo Tamm, Verbesserte Methode der *Manganbestimmung*. (Chem. N. **26**. 37.)

Alfr. H. Allen, Bemerkungen zu der *vorigen Mittheilung*. Chem. N. **26**. 81.)

Fr. Weil, Ueber eine neue Methode zur *volumetrischen Bestimmung des Kupfers und des Zuckers*. (Ann. Chim. Phys. [4] **27**. 109; C.-Bl. 1870. 340; 1871. 292.)

Merrik, Prüfung der Pyrite auf einen Goldgehalt. (Chem. N. **26**. 63.)

P. Casamajor, Ueber die *Reinigung von Zuckerlösungen* behufs Prüfung im Saccharometer. (Chem. N. **25**. 306.)

P. Carles, Verfahren zur *Prüfung der Chinarinden*. (Bull. Soc. Chim. **18**. 98.)

H. Ludwig, Die *Prüfung fetter Oele*. Eine Zusammenstellung der in den verschie-

densten Werken und Zeitschriften über diesen Gegenstand gemachten Angaben. (Arch. Pharm. [3] **1**. 2.)

E. Kopp, Methoden zur *Unterscheidung von Seide, Wolle und vegetabilischen Faserstoffen* in Geweben. (Chem. N. **26**. 100.)

8. Technische Chemie.

Deacon, Ueber *Chlorfabrication*. Vf. giebt Mitheilungen über Versuche, die er in Bezug auf seine Methode der Chlorfabrication (Zersetzen von Salzsäuregas, gemengt mit atmosphärischer Luft, über mit Kupfervitriollösung getränkte und erhitzte Ziegelstücke. C.-Bl. 1870. 723) gemacht hat. Folgendes stellt er als die Ergebnisse seiner Versuche auf: Die Menge der durch ein Molekül Kupfersalz zersetzten Salzs. in gleichen Gasmischungen und bei derselben Temperatur hängt von dem Umstande ab, wie oft die Gasmoleküle durch die Wirksamkeitsphäre des Kupfersalzes passiren. Die Gelegenheit für die Wirksamkeit ist in einer und derselben Zeit in langen Röhren mit Durchschnitten derselben Grösse für alle Geschwindigkeiten in dem durchströmenden Gase dieselbe; die Gelegenheit für die Wirksamkeit in langen Röhren mit Durchschnitten verschiedener Grösse ist dieselbe, wenn die Strömungsgeschwindigkeiten im umgekehrten Verhältnisse zu den Quadraten der Röhrendurchmesser stehen. In porösen Massen nimmt die Wirksamkeit in geradem Verhältnisse mit der Geschwindigkeit zu. Unter sonst gleichen Bedingungen variirt die Menge der zersetzenden Salzsäure mit der Quadratwurzel der das Verhältniss des der Salzs. beigemengten Sauerstoffes ausdrückenden Zahl. Bei sehr hohen Temperaturen bildet sich etwas Kupferchlorid, dessen Menge aber durchaus in keinem bestimmten Verhältnisse zum erzeugten Chlor steht. Die Wirksamkeitssphäre schliesst Moleküle ein, welche nicht in Berührung waren mit dem Kupfersalze, folglich findet die Zersetzung der Salzs. unter Bedingungen statt, unter denen keines ihrer Elemente mit dem Kupfersalze in Verbindung treten kann. (Chem. N. **25**. 307; Ber. Chem. Ges. **5**. 589.)

Th. Gaffield theilt Beobachtungen über die *Insolation verschiedener Glassorten* mit. Dieselben änderten in verschiedener Weise ihre Farben. (C. r. **75**. 619.)

Chevreul macht hierzu seine Bemerkungen. (C. r. **75**. 621.)

Lenok Smith, Der *Bessemerprocess in den Vereinigten Staaten*. Fortsetzung. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **31**. 324.)

Forbes, Ueber *Darstellung von Spiegeleisen*. Ein Bericht über den Zustand der Spiegeleisenfabrication in Deutschland, Russland und Schweden. (B.- u. Hüttenm.-Zeitung **31**. 321.)

Laur, Ueber die *Silbergewinnungsmethoden* in Mexico. Die *heisse Kesselamalgamation* (Cazoprocess) eignet sich nur für oxydische Erze, welche das Silber gediegen, an Chlor oder an Brom gebunden, enthalten, in welchem Falle sich dasselbe in wenigen Stunden mit Leichtigkeit reducirt. Die erforderlichen Vorrichtungen sind wenig kostspielig und das als Brennmaterial dienende Gestrübbe fehlt selten. Die Kosten betragen bis 31 Grm. Silber für 100 Kil. Erz, aber es sind, was selten der Fall, ganz schwefelfreie Erze erforderlich. — Die *Haufenamalgamation* (Patioprocess) eignet sich für Erze verschiedener Art, gestattet ohne complicirte Vorrichtungen eine grosse Production und erfordert nur geringe Kosten an Arbeitslöhnen und für Brennmaterial, bei den derseitigen Preisen von Salz und Quecksilber sind die Kosten gedeckt bei einem Gehalt von 30—90 Grm. Silber in 100 Kil. und die Verluste betragen etwa 12 p. c. vom Silbergehalte. Zum Gelingen des Processes ist erforderlich, dass sich das Silber in den Erzen im gediegenen Zustande, oder an Schwefel oder Antimon gebunden befindet, dass die Gangarten keine Schwefelmetalle enthalten, welche sich bei längerem Lagern an der Luft oxydiren können in Gegenwart von Salzwasser und Kupfersulphat, und dass die mittlere Temperatur auf der Hütte nicht unter 12° C. kommt. Aber selbst bei solchen günstigen Bedingungen ziehen sich die Arbeiten sehr in die Länge. die Silberverluste wachsen stark und bei steigenden Kosten für Salz und Quecksilber wird der Process unökonomisch. — Die *sächsische Fässeramalgamation* kann sich bei sehr complicirt zusammengesetzten Erzen und Gangarten äusserst günstig erweisen im Vergleich zur Haufenamalgamation. Die Selbstkosten sind aber in Mexico sehr hoch wegen hohen Preises für Salz und Brennmaterial, die Kosten schwanken zwischen 49—71 Grm. Silber pro 100 Kil. Erz und die Silberverluste betragen durchschnittlich 30 p. c. Diese Verluste sind nicht zu vermeiden, weil die dem Patio widerstehenden Erze sich auch für die sächsische Chloration schlecht eignen und mit steigendem Blei- und Kupfergehalte immer schwieriger sich behandeln lassen. — Der *Schmelzprocess* mit bleiischen Producten in Schachtöfen leidet an zwei grossen Uebelständen, an den hohen Kosten für Kohlen und der Seltenheit der Bleierze und ist nur für sehr reiche Erze vortheilhaft. Bei Erzen mit 56 Grm. pro 100 Kil. steigen die Kosten auf 338—387 Grm. Diese verschiedenen Methoden genügen nicht zur Ausziehung des Silbers aus allen möglichen Erzen. Silberhaltige Blenden, Bournonite, Fahlerze, lassen sich denselben nicht unterwerfen, wenn ihr Gehalt nicht bis an 250—300 Grm. pro 100 Kil. beträgt. Sonst sind die Erze nicht zu verwerthen. Die Silberproduction

Mexico's bleibt deshalb weit hinter der Grösse zurück, welche sie erreichen könnte, wenn man eine allgemein anwendbare Methode zur Ausziehung des Silbers auffinden würde. (B.- u. Hüttenm.-Z. **31**. 329.)

Gust. Bischof, Ueber den sogen. „*ABC*"-*Process* zur Verwerthung der Kloakenstoffe. Dieser Process ist einer von den vielen zu genanntem Zwecke in England vorgeschlagenen Präcipitationsprocessen und besteht darin, dass man die Kloakenmasse mit Alaun, Thonerde, Thierkohle und frisch gezapftem Blute mischt, sie dann absetzen lässt, den schwarzen schlammigen Absatz in Reservoirs bringt und von hier in Centrifugal-Trocken-Maschinen fliessen lässt, aus denen er dann im halbfesten Zustande herausgenommen, in freier Luft auf Feldern ausgebreitet und von Zeit zu Zeit mit Schwefels. besprengt wird. Die Meinungen über die Vortheilhaftigkeit dieses Verfahrens sind getheilt. Zwar ist der so gewonnene Dünger besser als der durch irgend einen anderen Process erhaltene und stand bei den englischen Landwirthen in besonderer Gunst, allein die Analyse hat dargethan, dass der absolute Werth, im Vergleich mit anderen Düngemitteln, ein verhältnissmässig geringer ist und etwa dem 24. Theile desjenigen vom Guano gleichkommt. Ein besonderer Uebelstand liegt noch darin, dass die abfliessenden Wässer noch sehr viele fäulnissfähige Stoffe enthalten und nicht ohne Nachtheil in die Flüsse gelassen werden dürfen. Bischof macht nun den Vorschlag, die von dem Bodensatze getrennte Kloakenflüssigkeit durch schwammiges Eisen, wie solches bei der Verarbeitung von gewissen Kupferpyriten gewonnen wird, zu filtriren. (Chem. N. **25**. 217.)

H. Vogel, Das *Schrotbrod*, seine Bestandtheile und Zubereitung, seine Bedeutung für die Gesundheit, seine Geschichte. (Pharm. C.-H. **13**. 308.)

A. Liversidge hat *dendritische Flecken*, welche sich häufig im Papiere finden, untersucht und gefunden, dass dieselben nicht, wie man meint, organischen Ursprunges, sondern durch Schwefelkupfer gebildet sind. (Chem. N. **25**. 284.)

Th. Urban, Ueber die Herstellung guter *Kitte* zu den verschiedensten Zwecken. (Pol. Notizbl. **27**. 227.)

Ueber die krystallinische Dissociation (Fortsetzung); Grösse und Vertheilung der Arbeit in den Salzlösungen (2. Theil),*

von

P. A. Fabre und C. A. Valson.

Die Vff. weisen auf einige Consequenzen hin, welche sich naturgemäss aus den von ihnen in den früheren Artikeln angestellten Betrachtungen ergeben.

Wenn sich ein Salz in Wasser löst, so wird eine mehr oder weniger beträchtliche Menge Wärme absorbirt, wie solches an dem Beispiele des wasserfreien und des krystallisirten schwefels. Natrons nachgewiesen wurde. Wenn das Wasser sich unter einem anderen Einflusse, z. B. durch Temperaturerniedrigung oder durch einen äusseren mechanischen Druck zusammenzöge, so würde die dabei entwickelte Wärme ihrer ganzen Menge nach unter der Form von sensibler Wärme frei. In dem Falle einer Lösung dagegen wird sie zum Theil oder ganz durch das Salz, welches selbst noch mehr beanspruchen kann, absorbirt und in den latenten Zustand übergeführt. Mit Hülfe eines Calorimeters kann man nur die Differenz zwischen diesen beiden entgegengesetzten thermischen Effecten beobachten und diese Differenz ist, wenn sie positiv ausfällt, gewissermassen das nicht verbrauchte Residuum der Reaction. Die durch die Contraction des Wassers disponibel gewordene Wärme wird in erster Stelle zum Schmelzen des festen Körpers, welcher sich löst, verwendet und bei dieser Zustandsänderung in latente Wärme übergeführt. Ein zweiter Theil wird bei der Reaction zwischen dem verflüssigten Salze u. dem Lösungsmittel verbraucht, und in denjenigen Fällen, welche von den Vff. untersucht worden sind, ist er durch den sich lösenden Körper absorbirt worden. Eine solche Absorption gelangt in dem Falle, wenn der sich lösende Körper schon flüssig ist, zur unmittelbaren Anschauung, wie

---

* Vergl. S. 572.

z. B. beim Mischen von Wasser mit conc. Schwefels. oder Essigs. mit Alkohol und anderen Substanzen. Denn bei dieser Reaction entwickelt sich eine weit geringere Menge als sich durch die dabei eintretende Contraction entwickeln müsste. Man ist deshalb gezwungen, anzunehmen, dass die Differenz bei der gegenseitigen Reaction der sich mischenden Flüssigkeiten absorbirt wird. Wenn man von dieser Thatsache ausgeht, so treten bei der Betrachtung der chemischen Verbindungen neue Gesichtspunkte auf, welche Beachtung verdienen. Mit gewissen Ausnahmen findet bei der chemischen Verbindung immer Wärmeentwickelung statt; allein die dabei auftretende freie Wärme entspricht, wie sich aus dem Vorhergehenden ergiebt, keineswegs der bei der Reaction überhaupt in Thätigkeit tretenden Gesammtwärmemenge: Sie ist nur die Differenz zwischen den, den beiden sich verbindenden Substanzen zukommenden, Wärmemengen, von welchen Substanzen die eine gewissermassen eine active Rolle spielt und Wärme abtritt, während die andere eine passive Rolle übernimmt und Wärme empfängt. Bei der Auflösung der früher untersuchten Substanzen in Wasser z. B. übernimmt das Wasser die active Rolle und tritt die Wärme an den sich lösenden Körper ab, dieser ist passiv und empfängt die ganz von dem Wasser gelieferte Wärmemenge oder doch wenigstens einen Theil derselben. Bei den meisten chemischen Verbindungen übernimmt der passive Körper nur einen Theil der entwickelten Wärme und der Rest wird dann in Form von sensibler Wärme frei. Bei anderen Verbindungen (z. B. bei der Bildung explosiver Körper) findet ein ähnliches Verhalten statt, wie bei der Lösung von krystallisirtem schwefels. Natron in Wasser, d. h. die passive Substanz verlangt und nimmt mehr Wärme auf, als der bei der Reaction betheiligte active Körper liefern kann und dann muss die Bildung des neuen Körpers von einer Wärmeabsorption begleitet sein.

Man hat nicht selten die Wirkungen der Molecularkräfte mit der Wirkung ungleich gespannter Federn verglichen. In diesem Sinne kann man sich, um sich eine Vorstellung von den Reactionen, die die chemischen Moleküle auf einander ausüben, zu machen, letztere als in verschiedenen Spannungszuständen befindlich denken, welche das Bestreben haben, sich gegenseitig ins Gleichgewicht zu setzen. Die stark gespannte Feder wird sich abspannen und an die geringer gespannte einen mehr oder weniger beträchtlichen Theil ihrer lebendigen Kraft abtreten, wodurch sich dann ein neuer Gleichgewichtszustand herstellt. Die Vff. beabsichtigen, ihre Untersuchungen in diesem Sinne weiter fortzusetzen.

Eine weitere Consequenz, zu der man gelangt, wenn man das Phänomen der Salzlösung gleichzeitig von volumetrischem und thermischem Gesichtspunkte aus betrachtet, ist folgende. Valson hatte gezeigt, dass, wenn man hinreichend verdünnte und analog zusammengesetzte Salzlösungen (z. B. 1 Aeq. Salz auf 1 Lit. Wasser) in Bezug auf ihre Dichtigkeit mit einander vergleicht, ein jedes Salzradical die Dichte der Lösung im Verhältnisse zum Wasser nach einem festen Werthe (Modul) vermehrt, welcher von dem anderen Radicale unabhängig ist (C.-Bl. 1872. 50.). Versucht man diese Erscheinung auf Grund der oben ausgesprochenen Idee zu erklären, so gelangt man zu folgenden Resultaten: Jedes Salzradical bewirkt eine, ihrer Grösse nach, der Natur des Radicals entsprechende Contraction des Lösungsmittels; nun aber muss diese constante Contraction auch einer ebenfalls constanten Wärmeentwickelung von Seiten des Lösungsmittels entsprechen, so dass bei der Bildung von Salzlösungen ein jedes Salzradical dem Lösungsmittel immer die gleiche Wärme entlehnt, welche unabhängig von dem anderen Salzradical ist und der *thermische Modul* genannt werden kann. Dieses Resultat steht auch in Einklang mit dem Principe, welches von Favre als das der Thermoneutralität bezeichnet worden ist, wonach sich verschiedene Salze, die successive in derselben Menge Wasser gelöst werden, in thermischer Hinsicht ganz ebenso verhalten, als wenn man sie einzeln für sich löst; die verschiedenen Salzradicale sind in Bezug auf einander vollkommen indifferent, so dass

man nicht sagen kann, ein metalloidisches Radical sei an eines der metallischen Radicale mehr als an das andere gebunden.

Zu ähnlichen Schlüssen gelangt man auch, wenn man die Salzlösungen von dem Gesichtspunkte ihrer Capillarwirkungen studirt. Valson hat gezeigt, dass für ähnlich bereitete Salzlösungen die Capillaritätsmoduln den Dichtigkeitsmoduln entsprechen. Ferner hat er nachgewiesen, dass für alle Salzlösungen von einer bestimmten Concentration das Product der Dichtigkeit in die Capillarhöhe nahezu constant ist (C.Bl. 1872. 65). Aus der ersten Thatsache folgt, dass in den Lösungen ein jedes metalloidisches und metallisches Radical immer den gleichen Einfluss auf die Capillarattraction ausübt, welches auch das andere mit ihm verbundene Radical sein möge; und aus der zweiten Thatsache ergiebt sich, dass eine innige Beziehung zwischen den Capillarwirkungen einerseits und den Dichtigkeiten oder dem Volum andererseits besteht und dass auch in Folge dessen nach den obigen Auseinandersetzungen eine Relation zwischen eben diesen Wirkungen und den thermischen Reactionen vorliegen muss. (C. r. **75**. 385.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf einige Säuren, von Hugo Schiff. Bei der Einwirkung *des Oxychlorids auf Salicylsäure* (C.-Bl. 1872. 103) entsteht Metaphosphorsäure, nach:

$$2\,Θ_7H_6Θ_3 + PΘCl_3 = 2\,Θ_7H_4Θ_2 + PHΘ_3 + 3\,HCl.$$

Die Abscheidung der Metaphosphorsäure beginnt erst, nachdem die Reaction einige Zeit im Gange war, und es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Säure nicht in primärer Reaction entsteht, sondern dass sie das Product von zwei aufeinander folgenden Umsetzungen ist, nämlich:

$$\text{I. } 6\,Θ_7H_6Θ_3 + 2\,PΘCl_3 = 6\,Θ_7H_4Θ_2 + 2\,PH_3Θ_4 + 6\,HCl.$$
$$\text{II. } 2\,PH_3Θ_4 + PΘCl_3 = 3\,PHΘ_3 + 3\,HCl.$$

Dass die hier als zweite Phase gegebene Umsetzung der Wirklichkeit entspricht, hat Vf. in directer Weise dargethan. Phosphorsäure $PH_3Θ_4$ löst sich in überschüssigem Oxychlorid unter schwacher Erwärmung. Bringt man die klare Lösung in einem Kochfläschchen an das untere Ende eines Rückflusskühlers und erwärmt allmälig, so beobachtet man bei etwa 50° reichliche Salzsäureentwickelung. Nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung und setzt zuerst weisse Häute, später gallertartige Klumpen ab. Erhitzt man zum Kochen, so lange sich noch Salzsäure entwickelt, und destillirt dann das überschüssige Oxychlorid ab, so bleibt eine reichliche Menge von Metaphosphorsäure. Dass bei der Einwirkung des Oxychlorids auf *Natriumacetat* kein normales Natriumphosphat, sondern Metaphosphat erhalten wird, ist bereits früher von Geuther (C.-Bl. 1862. 803) dargethan worden. Ohne Zweifel entsteht aber auch hier das Metaphosphat aus primär gebildetem normalen Phosphate in einer secundären Umsetzung: $2\,PNa_3Θ_4 + PΘCl_3 = 3\,PNaΘ_3 + 3\,NaCl$. Das Oxychlorid zersetzt selbst die conc. *Schwefelsäure* unter Salzsäureentwickelung und Bildung von Metaphosphorsäure. Die Reaction ist aber eine complicirtere, da ein Theil der Schwefelsäure unerwarteter Weise in *Chlorschwefel* übergeführt wird. Giesst man den stark nach Chlorschwefel riechenden flüssigen Antheil des Productes der Reaction in Eiswasser, so scheidet sich zuerst Chlorschwefel ab, welcher sich aber alsbald unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Bei der Einwirkung des Oxychlorides auf *Gallussäure* bildet sich ebenfalls Metaphosphors. u. eine eigenthümliche Verbindung, $Θ_{14}H_8(P\overset{''}{Θ}Cl)Θ_9$, welche mit Wasser Digallussäure, $Θ_{14}H_{10}Θ_9$ (Gerbsäure), bildet. Interessant ist auch die Einwirkung des Oxychlorids auf *Phenolsulphosäure*. Es bildet sich dabei ein Anhydrid von 2 Molekülen der Säure (C.-Bl. 1872. 722).

Das Oxychlorid scheint allgemein angewandt werden zu können, um polyvalente Säuren direct in Anhydride zu verwandeln. Einige vorläufige Versuche mit *Weinsäure*, *Milchsäure*, *Aepfelsäure* und *Citronensäure* scheinen dies zu bestätigen. Das Derivat der Weinsäure scheint identisch zu sein mit der früher (C.-Bl. 1863. 769) vom Vf. beschriebenen Ditartrylsäure. Die Milchsäure bildet bei längerer Einwirkung auch Lactid. — Milchsäure und Citronensäure unterliegen dabei aber auch noch anderen, tiefer gehenden Zersetzungen. Interessante Resultate erwartet Vf. bei Isäthionsäure, Sulphosalicylsäure und bei der (noch nicht bekannten) Sulphopyrogallussäure. Sollte die Darstellung der letzteren gelingen, so hofft Vf. damit eine geschwefelte Gerbsäure erhalten zu können. (Dies ist inzwischen laut einer Notiz in den Berichten der Chem. Gesellschaft in Berlin, Nr. 13, geschehen, worüber in einer der nächsten Nummern zu referiren ist. (Ann. Chem. Pharm. **163**. 229.)

Bibliographie.

Jahreshefte, württembergische naturwissenschaftliche. Hrsg. von Proff. DD. *H. v. Mohl*, *H. v. Fehling*, *O Fraas* etc. 28. Jahrg. 1872. 1. Hft. gr. 8. (128 S.) Stuttgart, E. Schweizerbart. 3/4 Thlr.

Jochheim, Dr. **Ph.**, die Wirkungsweise der respirablen Gase. Indicationen und Contraindicationen derselben bei ihrer Anwendung im Gascabinet. gr. 8. (26 S. m. eingedr. Holzschnitten.) Erlangen, Enke. 1/6 Thlr.

Johnston (James F. W.) Elements of Agricultural Chemistry and Geology. 9 th. edit. revised and edited by Geo. T. Atkinson. 12 mo. pp. 464, cloth. (Blackwood and Sons). 6 s. 6 d.

Knapp (Fr.). Traité de chimie technologique et industrielle. Traduit sur la troisième édition allemande, revu et augmenté avec le concours de l'auteur, sous la direction de *E. Mérijot* et *A. Debize*. T. I. Eau, combustibles, matières éclairantes, éclairage au gaz. Avec de nombreuses fig. intercalées dans le texte et des planches séparées. In -8°. 321—672 p. Paris, imp. Cusset et Co. lib. Dunod. (7 juin.)

Kobell, Frz. v., die Mineraliensammlung des bayerischen Staates. (Aus „Sitzungsber. d. k. b. Akad. d. Wiss.) gr. 4. (36 S.) München, Franz in Comm. 13 1/2 gr.

——————, die Mineralogie. Leichtfasslich dargestellt mit Rücksicht auf das Vorkommen der Mineralien, ihre techn. Benutzung, Ausbringen der Metalle etc. 4. verm. Aufl. Mit 5 (lith.) Taf. Abbild. (in qu. 4.) gr. 8. (VI, 272 S.) Leipzig, Brandstetter. 1 1/6 Thlr.

—————— **(F. de)**. Les Minéraux, guide pratique pour leur détermination sûre et rapide au moyen de simples recherches chimiques par voie sèche et par voie humide, à l'usage des chimistes, ingénieurs, industriels etc. Traduit sur la 10e édition allemande, par le comte Ludovic de la Tour-du-Pin. Refondu et augmenté d'un avant-propos et d'additions, par *F. Pisani*. In -18, XXVIII, 156 p. Paris, imprim. Claye; lib. J. Rothschild. (20 juin.) 2 fr. 50 c.

Köhler, Doc. Dr. **Herm.**, über Werth und Bedeutung des sauerstoffhaltigen Terpentinöles für die Therapie der acuten Phosphorvergiftung. Nach klin. Beobachtgn. u. physiologisch-chem. Experimenten. gr. 4. (III, 73 S.) Halle, Pfeffer. 16 gr.

Kötteritz, Gymn.-Lehrer Dr. **Th.**, Lehrb. d. Elektrostatik. gr. 8. (X, 335 S.) Leipzig, Teubner. 2 1/3 Thlr.

Kraus, Prof. Dr. **Gregor**, zur Kenntniss der Chlorophyllfarbstoffe u. ihrer Verwandten. Spectralanalyt. Untersuchungen. Mit 5 (eingedr.) Holzschn. u. 3 lith. Taf. gr. 8. (VIII, 132 S.) Stuttgart, E. Schweizerbart. 1 1/3 Thlr.

Legg (J. Wickham). A. Guide to the Examination of the Urine. 3rd. edit. 12 mo. pp. 96, cl. (Lewis). 2 s. 6 d.

Lewis (W. Arnold). A Discussion of the Law of Priority in Entomological Nomenclature. 8 vo. sewed. (Williams & N.) 1 s.

Lock (A. G). Agriculturists their own Superphosphate Makers. 2nd. edit. 8 vo. sewed. (Spon.) 1 s.

Lyell (Sir Charles). Principles of Geology. 11th. and entirely new edit. Vol. 1. 8 vo. pp. 686. cloth. (Murray.) 16 s.

—————— Vol. 2. 8 vv. cloth. 16 s.

Magnaud. Des effets du chloral hydraté sur les organismes vivants. In -8°, 47 p. Paris, impr. Walder. (2 février.)

Marco (Prof. **Felice.**) Nozioni di chimica moderna ad uso dei licei, delle scuole ed istituti tecnici e delle Scuole universitarie. Seconda edizione. In -16 p. 144. Torino, G. B. Paravia et Co. L. 1. 00.

Minéraux. Tableaux synoptiques de toutes les espèces principales ou typiques, avec indication de leur composition chimique et de leurs propriétés essentielles, destinées à faciliter l'étude et le classement des collections minéralogiques. 5 tableaux in-plano. Toulouse, imp. Hébrail, Durand et Delpuech.

Mitteregger, Prof. Dr. **Jos.**, chemische Analyse des Radeiner Sauerbrunnens, mit einem Anh.: „Charakteristik des genannten Sauerbrunnens" von *C. F. Henn*. 8. (19 S.) Wien, Braumüller. 6 gr.

Naumann, Dr. **Carl Friedr.**, Lehrbuch der Geognosie. 3. Bd. 3. Lfg. 2. verb. und verm. Aufl. gr. 8. (S. 353—576 mit eingedr. Holzschn.) Leipzig, Engelmann. 1 1/3 Thlr. (I—III. 3: 17 Thlr. 2 1/2 gr.)

——————, Prof. Dr. **Alex.**, über Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen. gr. 8. (III, 64 S.) Heidelberg, Winter. 2/3 Thlr.

Neubauer, C. u. J. Vogel, Proff. DD., Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns, sowie zur Beurtheilung der Veränderungen dieses Secretes, mit besonderer Rücksicht auf die Zwecke des prakt. Arztes. Zum Gebrauche für Mediciner, Chemiker u. Pharmaceuten bearb. Mit 3 lith. Taf., 1 Farbentaf. und 33 (eingedr.) Holzschn. Bevorwortet von Prof. Dr. *R. Fresenius*. 6. verm. u. verb. Aufl. gr. 8. (XV, 392 S.) Wiesbaden, Kreidel. Thlr. 2. 24.

Nuovi (sui) locali della chimica presso l'ospitale di Pavia: relazione. In -4. pag. 20. Pavia, tip. Fusi.

Peyrone (**M.**). Lezioni sulla chimica agraria. Parte II. L'aria, l'acqua e il suolo. In -8. pag. XII, 336. Torino, Firenze e Roma 1871, Fratelli Bocca edit.

Pinner, Privatdoc. Dr. **Adf.**, Repetitorium der organ. Chemie. Mit bes. Rücksicht auf die Studirenden der Medicin und Pharmacie bearb. gr. 8. XVII, 334 S. Berlin, Oppenheim. $1^5/_6$ Thlr.

Procter (**William**). The Hygiene of Air and Water; being a Popular Account of the Effects of the Impurities of Air and Water, their Detection, and the Modes of Remedying Them. Post 8 vo. pp. 78, cloth. (Hardwicke.) 2 s. 6 d.

Regodt. Notions de chimie applicables aux usages de la vie, rédigées d'après les programmes officiels. 12. édit. ornée de gravures dans le texte. In -12. IV, 236 p. Paris, imp. et lib. Jules Delalain et fils. (31 janvier.) 1 fr. 60 c.

Reichardt, Prof. Dr. **E.**, Grundlagen zur Beurtheil. d. Trinkwassers, zugleich mit Berücksichtigung seiner Brauchbarkeit f. gewerbl. Zwecke, nebst Anleitung zur Prüfung des Wassers. Für Behörden, Aerzte, Apotheker u. Techniker veröffentlicht. 2. verm. u. verb. Aufl. Mit e. (lith.) Taf. Abbildngn. gr. 8. (VIII, 64 S.) Jena, Fr. Mauke. $^1/_2$ Thlr.

Richter (**Otto**). On the Chemical Constitution of Glycolie, Alcohol, and its Heterologues, as viewed in the New Light of the „Typo Nucleus" Theory, read before the British Association at Edinburgh, August 7, 1871. 8 vo. (Edinburgh, Machlachlan and S.) pp. 16. sewed. (Simpkin.) 6 d.

——————. The Successive Action of Sodium and Jodide of Ethyl in Acetic Ether Critically Examined, and Interpreted on the Principles of the „Typo Nucleus" Theory. 8 vo. (Edinburgh, Machlachlan and S.) pp. 24. sewed. (Simpkin.) 6 d.

Schoedler (**F.**), Elements of Chemistry, Zoology, Botany, Philosophy, Astronomy, Mineralogy. New edit. post 8 vo. cloth. (Ward & L.) each. 1 s.

Schorlemmer, Carl, Lehrbuch der Kohlenstoffverbindungen oder der organischen Chemie. Zugleich als 2. Bd. von Roscoe's kurzem Lehrbuche der Chemie. Mit in den Text eingedr. Holzstichen. 2. Hälfte. 8. (XIII u. S. 289—602.) Braunschweig, Vieweg u. Sohn. $1^1/_2$ Thlr. (1. u. 2.: $2^5/_6$ Thlr.)

Schrauf, Dr. **Albr.**, Atlas der Krystallformen des Mineralreiches. 3. Lfg. Imp. -4. (10 Steintaf. mit 10 S. Text.) Wien, Braumüller. à 3 Thlr.

Studer, Prof. **B.**, Index der Petrographie und Stratigraphie der Schweiz und ihrer Umgebungen. gr. 8. (V, 272 S.) Bern, Dalp. 2 Thlr. 4 gr.

Tagesfragen, die pharmaceutischen, beleuchtet vom Apotheker-Vereine zu Hamburg. gr. 8. (24 S.) Hamburg, O. Meissner. $^1/_6$ Thlr.

Taschenkalender, pharmaceutischer, f. 1872. Hrsg. von *Frz. Klinger*. 9. Jahrg. 1872. 16. (282 S.) Wien, Fromme. geb. 28 gr.

Thein, **J.**, chemisch-technische Instructionen. Auf vieljähr. Erfahrung gestützte prakt. Anweisungen f. Fabrik, Gewerbe und Hausindustrie, nebst e. Anhange, enth. Geheimmittel-Analysen. 3. sehr verm. u. verb. Aufl. Mit erläut. Wörterbuche und e. vergleich. Tab. d. verschied. Gewichte und Flüssigkeitsmaasse. gr. 8. (III, 425 S.) Prag, Dominicus in Comm. $16^2/_3$ Thlr.

Trall, Prof. Dr. **R. T.**, der Alkohol und seine Verbannung aus unserem Arzneischatze. Die Quintessenz einer Anzahl in London gehalt. Vorträge. Mit e. Anh. 1. Liefg. gr. 8. (S. 1—48.) Schwelm, Wortmann. 4 gr

Ville. Les Engrais chimiques. Nouvelles formules d'engrais publiées dans les conférences de 1871 au champ d'expériences de Vincennes. In -18, 35 pag. Paris, imprim. Cusset et Co. (16 mars.)

Waldmann, Oberstabsarzt a. D. Dr. **Wilh.**, was sind u. wie wirken Sauerstoff- und Ozonsauerstoff (?)-Inhalationen? Zur Klärung dieser Frage veröffentlicht. gr. 8. (27 S.) Berlin, Hirschwald. 8 gr.

Watts (**Henry**). A Dictionary of Chemistry and the Allied Branches of other Sciences. Supplement. 8 vo. pp. I, 148. cloth. (Longmans.) 31 s. 6 d.

—————— (**W. Marshall**). Index of Spectra. With a Preface by *H. E. Roscoe*. 8 vo. pp. 90. cloth. (Gillmann.) 7 s. 6 d.

Wiedemann, Gust., die Lehre vom Galvanismus und Elektromagnetismus. 1. Bd. Galvanismus. 1. Abth. 2. neu bearb. u. verm. Aufl. Mit zahlreichen in d. Text eingedr. Holzst. gr. 8. (S. 1 bis 464.) Braunschweig, Vieweg u. Sohn. 3 Thlr. 6 gr.

Wiesner, Prof. Dr. **Jul.**, Experimental-Untersuch. üb. d. Keimung der Samen. 1. Reihe. (Aus „Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss.") Lex. -8. (19 S.) Wien, Gerold's Sohn. 4 gr.

Zeller. Précis élémentaire de physique et de chimie, à l'usage des institutions et autres établissements d'instruction publique. Avec une introduction par l'abbé Drioux. 6e édition, corrigée, contenant un grand nombre de figures intercalées dans le texte. In -18, 400 p. Saint-Cloud, imp. V. Belin; Paris, lib. Belin. 1 fr. 60 c.

Zinno (**Cav. Silvestro**). Analisi qualitativa et quantitativa del limo delle acque termominerali di Sclafani. In -8. pag. 32. Napoli, tip. R. Università.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 42. **Chemisches Central-Blatt.** 16. October 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist $1^{1}/_{3}$ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

A. Michaelis, Ueber die *Constitution der Phosphorverbindungen.* Ausführliche Mittheilung. (Ann. Chem. Pharm. **164.** 9; C.-Bl. 1872. 546.)

E. Ferrière, Einwirkung von *Aether auf die Jodüre.* Wenn man die Lösung eines Jodürs mit etwas Stärkekleister vermischt und dann mit Aether schüttelt, so wird, wenn die Lösung wenig concentrirt war, ein Theil des Jods abgeschieden und die Stärke färbt sich blau. Ist die Lösung verdünnt, so tritt die Bläuung nach 2—3 Stunden auf. Bei ausserordentlich verdünnter Lösung erscheint sie erst nach 2—3 Tagen. Filtrirt man die blau gefärbte Stärke ab und fügt eine neue Menge Aether hinzu, so tritt abermals Blaufärbung ein u. s. f., bis auf diese Weise schliesslich alles Jod aus der Verbindung abgeschieden ist. Diese Versuche wurden nicht nur mit künstlich dargestellten Jodüren, sondern auch mit natürlichen jodhaltigen Wassern ausgeführt und gaben immer das gleiche Resultat. (Journ. Pharm. Chim. [4] **16.** 107.)

Berthelot, Ueber das *Kohlenstoffoxysulphid.* Dasselbe wird von wässriger Kalilösung beträchtlich schneller absorbirt als Schwefelkohlenstoff, gemischt mit Luft oder einem anderen Gase, obwohl die Absorption immerhin noch ziemlich langsam verläuft. Flüssiges Brom und conc. Schwefelsäure wirken auf das Kohlenstoffoxysulphid ebenso wie auf den Schwefelkohlenstoff ein. Mit Alkohol befeuchtetes Kali absorbirt beide mit grosser Schnelligkeit. Absoluter Alkohol und flüssige Kohlenwasserstoffe lösen beide in grossen Mengen. Wässriges, sowie gasförmiges Ammoniak ist das beste Reagens, um das Oxysulphid von dem Sulphide zu unterscheiden. Während letzteres nur langsam auf Ammoniak einwirkt, wird ersteres ziemlich rasch absorbirt. Der Dampf des Schwefelkohlenstoffes, mit Luft gemischt, kann selbst mehrere Stunden mit Ammoniakgas in Berührung bleiben, ohne dass eine Wirkung wahrnehmbar wird. Dagegen giebt ein Gemenge von Kohlenstoffoxysulphid und trocknem Ammoniakgas alsbald zur Bildung eines schön krystallisirten Körpers Veranlassung, welcher sich an den Wänden des Gefässes absetzt. Die Entstehung dieser Verbindung geht allmälig von Statten und ist erst nach mehreren Stunden vollendet. Der neue Körper, welcher ein oxysulphocarbaminsaures Ammoniak ist, entsteht durch Vereinigung von 2 Vol. Ammoniak mit 1 Vol. Kohlenstoffoxysulphid: $C_2O_2S_2 + 2NH_3 = C_2H_3NS_2O_2, NH_3$. Die Theorie lässt zwei Reactionen desselben voraussehen. Entzieht man ihm 2 Aeq. Wasser, so muss *Sulphocyanammonium* entstehen: $C_2H_3NS_2O_2, NH_3 - H_2O_2 = C_2HNS_2, NH_3$; und wenn man ihm 2 Aeq. Schwefelwasserstoff entzieht, so muss man *Harnstoff* erhalten: $C_2H_3NS_2O_2, NH_3 - H_2S_2 = C_2H_4N_2O_2$. Die erste der beiden Reactionen lässt sich leicht realisiren; man braucht das Oxysulphocarbonat nur in Wasser zu lösen und in einem geschlossenen Gefässe auf 100° zu erhitzen. Um die zweite Reaction zu realisiren, brachte Vf. das Salz mit kohlens. Blei in Berührung und erwärmte gelinde. Es entsteht rasch Schwefelblei. Die Flüssigkeit wurde darauf mit Schwefelwasserstoff behandelt und im Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen und abermals eingedampft, wonach man mit Salpetersäure, Oxalsäure, salpeters. Quecksilber und Chlor-

natrium, mit Quecksilberchlorid und Kali etc. die Reaction des Harnstoffes erhielt. (Ann. Chim. Phys. [4] **26**. 470.)

E. Sonstadt, Ueber die *oxydirende Wirkung von jodsaurem Kali*. Dieses Salz übertrifft das chlorsaure Kali an Wirksamkeit, wahrscheinlich weil es sich erst bei einer höheren Temperatur zersetzt als letzteres. Ein anthracitähnliches Mineral, dessen Ursprung dem Vf. nicht genau bekannt war (Härte 6,5, spec. Gew. 1,689) und welches weder vor dem Löthrohre verbrannte noch durch Schmelzen mit Salpeter oder chlorsaurem Kali oxydirt werden konnte, verpuffte beim Erhitzen mit jodsaurem Kali. (Chem. N. **26**. 95.)

F. Wöhler, Reduction des *Thalliums aus dem Chlorüre*. 20 Gewichtsthle. Chlorür werden mit 8 Gwthln. trockner Soda und 1 Gewthl. Kienruss innig gemengt und in einem Thontiegel bei mässiger Rothglühhitze zusammengeschmolzen. Es findet dabei ein kleiner Verlust statt, indem anfänglich etwas Chlorür dampfförmig entweicht, selbst wenn man die Masse mit einer Lage von Soda bedeckt hat. Vielleicht lässt sich dies vermeiden, wenn man das Gemenge zuerst mit Wasser zu einem Breie anrührt, dann wieder eintrocknet und nun schmilzt. (Ann. Chem. Pharm. **164**. 74.)

Alfr. Tribe, Ueber die *Fällung von Silber durch Kupfer*. Vf. hat die Ursachen der bekannten Erscheinung, dass bei der Fällung von Silber durch Kupfer mehr oder weniger grosse Mengen Kupfer in den Silberniederschlag mit übergehen, einer experimentellen Untersuchung unterworfen und gefunden, dass dabei der Sauerstoff der Luft eine Rolle spielt (vergl. Gladstone u. Tribe, C.-Bl. 1872. 322). Der Silberniederschlag war verhältnissmässig sehr reich (bis 15 p. c.) an Kupfer, wenn man der Luft ungehinderten Zutritt gestattete u. gewöhnliche Silberlösung anwendete. Am geringsten (0,03 p. c.) war der Kupfergehalt eines Niederschlages, den man aus einer Silberlösung erhalten hatte, nachdem durch dieselbe zuvor ein Strom Kohlensäure hindurch geleitet worden war. Das Kupfer befindet sich in dem Niederschlage in der Form von Kupferoxydul oder basischem Nitrate. (Chem. N. **26**. 136.)

A. Atterberg, Ueber die *Bromverbindungen des Molybdäns*. Molybdän wurde durch Erhitzen von molybdäns. Ammoniak und Reduction des Rückstandes durch einen Wasserstoffstrom bereitet. Darauf erhitzte man das Metall in Bromdampf. Als hauptsächlichstes Product erhielt man ein Bromür von der Formel Mo_3Br_6 in Form einer rothgelben Masse. Dieses Bromür wurde in Kali- oder Natronlauge gelöst und durch Essigsäure niedergeschlagen, wodurch man ein Hydrat von der Formel $Mo_3Br_4 2\Theta H + 8H_2\Theta$ erhielt, welches wiederum in Kalilauge gelöst wurde. Auf Zusatz eines Ueberschusses von irgend einer Säure wurden darauf die weiter unten beschriebenen Salze erhalten. Das *Brommolybdänbromür*, $Mo_3Br_4Br_2$, ist ein gelblichrothes und schmelzbares, in Wasser und Säuren unlösliches, in alkalischen Flüssigkeiten leicht lösliches Pulver. Das *Hydrat*, $Mo_3Br_4.2\Theta H + 8H_2\Theta$, scheidet sich aus den alkalischen Lösungen des Bromürs ab, sobald dieselben aus der Luft Kohlensäure anziehen, oder auch wenn man sie mit einem Ammoniaksalze versetzt; kleine goldgelbe Krystalle, welche durch Erhitzen in einem Kohlensäurestrome ihr Wasser verlieren. Das *Chlorür*, $Mo_3Br_4.Cl_2 + 3H_2\Theta$, bildet ein gelbschwarzes Pulver. Das *Fluorür*, $Mo_3Br_4Fl_2 + 3H_2\Theta$, ist dem vorigen ähnlich. Das *Sulphat*, $Mo_3Br_4.\Theta_2.S\Theta_2 + 3H_2\Theta$, ist ein unlöslicher gelber Niederschlag. Das *Chromat*, $Mo_3Br_4.\Theta_2.Cr\Theta_2 + 2H_2\Theta$, wurde auf Zusatz von doppeltchroms. Kali zur alkalischen Lösung des Hydrates erhalten. Aus der klaren Lösung scheidet sich nach Zusatz einer Säure ein voluminöser, schwerer purpurrother Niederschlag ab. Das *Molybdat*, $Mo_3Br_4.\Theta_2.Mo\Theta_2 + 2H_2\Theta$, erhielt man auf Zusatz von Essigsäure zu den gemischten Lösungen von molybdäns. Ammoniak und dem oben erwähnten Hydrate als gelbrothes Pulver. Das *Oxalat*, $Mo_3Br_4.\Theta_2.C_2\Theta_2 + 4H_2\Theta$, bildet einen dunkelgelben Niederschlag. Das *Nitrat* entsteht wahrscheinlich durch Erhitzen des Hydrates mit Salpetersäure; man erhält ein schön gelbes Pulver, welches durch Trocknen bei 100° die Salpetersäure vollständig verliert. Das *Phosphat*, $Mo_3Br_4\Theta_2(H\Theta)_4.2P\Theta$, ist ein gelbes Pulver und wird durch Zusatz von Phosphorsäure zur alkalischen Lösung des Hydrates erhalten. Das *Cyanür* erhält man, wenn man das Hydrat oder das Chlorür in einer Cyankaliumlösung löst; die gelbe Lösung wird beim Erhitzen dunkler, zuletzt bräunlich u. enthält mehrere Verbindungen. Eine derselben krystallisirt in gelben rechtwinkeligen Tafeln, deren Formel wahrscheinlich $Mo_3Br_2Cy_4 + 8KCy$ ist. (Bull. Soc. Chim. **18**. 21.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

E. A. Letts, Neue *Bildungsweise der Amide und Nitrile*. — Einwirkung der *Essigsäure auf Schwefelcyankalium*. Gepulvertes Schwefelcyankalium löst sich mit Leichtigkeit in siedender Essigsäure. Augenblicklich erfolgt lebhafte Entwicklung von Gas, in dem sich Schwefelwasserstoff und Kohlensäure leicht nachweisen lässt. Die Reaction verläuft indessen, zumal in den späteren Stadien, nur langsam, und es bedurfte mehrtägigen Siedens, ehe aus einer Mischung von 180 Grm. Essigsäure und 100 Grm Schwefelcyankalium

die letzte Spur von Gas entwichen war. Als man nach Verlauf dieser Zeit die Flüssigkeit der Destillation unterwarf, begann sie bei 170—180° zu sieden; der Siedepunkt stieg aber rasch auf 216—220°; das bei diesen Temperaturen Uebergehende erstarrte in der Vorlage zu einer strahligen Krystallmasse, welche sich bei der Analyse als *Acetamid* erwies. Jenseits 220° ging nichts mehr über; der Rückstand in der Retorte bestand aus reinem Kaliumacetat. Das bei der Reaction sich entwickelnde Gas besteht zum grössten Theile aus Kohlenoxysulphid, daneben aus Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Demnach verläuft die Reaction nach:

$$CHNS + C_2H_3O.OH = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H_2\end{matrix}\right\}N + COS.$$

Der Schwefelwasserstoff und die Kohlensäure gehören einer Nebenreaction an, deren complementäres Product Acetonitril ist.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H_2\end{matrix}\right\}N + COS = C_2H_3N + CO_2 + H_2S.$$

Allerdings ist das Auftreten von Acetonitril nicht experimentell nachgewiesen.

Einwirkung der *Isobuttersäure auf Schwefelcyankalium.* Erwärmt man Kaliumsulphocyanat mit Isobuttersäure, welche man sich jetzt durch Oxydation des käuflichen Isobutylalkohols leicht und völlig rein verschaffen kann, so schmilzt das Salz unter der Säure zu einer öligen Schicht, von deren Oberfläche aus die Entwicklung der Gasblasen, gleichfalls aus Kohlenoxysulphid, Kohlensäure u. Schwefelwasserstoff bestehend, stattfindet. In Folge des höheren Siedepunktes der Isobuttersäure verläuft die Reaction entschieden schneller als bei der Essigsäure. Wird das flüssige Reactionsproduct der Destillation unterworfen, so fängt dasselbe schon wenige Grade über dem Siedepunkte des Wassers an zu sieden, indem bei fortdauernd steigendem Siedepunkte erhebliche Mengen einer aromatischen, stark nach Buttersäure riechenden Flüssigkeit übergehen. Erst bei 216 220° zeigte sich ein einigermassen constanter Siedepunkt. Was bei dieser Temperatur destillirt, erstarrt in der Vorlage zu einer weissen Krystallmasse. Aus der unter 200° übergehenden Flüssigkeit lässt sich durch fractionirte Destillation kein Product von constantem Siedepunkte erhalten. Entfernt man aber durch Behandlung mit Natriumhydrat die in dieser Mischung befindliche Isobuttersäure, so zeigt die auf der Salzlösung schwimmende, eigenthümlich aromatisch riechende Flüssigkeit schon nach einigen Fractionen zwischen 107 u. 108° einen constanten Siedepunkt. Zusammensetzung u. Verhalten charakterisiren diese Substanz als *Isobutyronitril.* Die complementären Producte sind Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, deren reichliche Entwicklung bereits erwähnt worden ist.

$$CHNS + C_4H_7O.OH = C_4H_7N + CO_2 + H_2S.$$

Das Isobutyronitril ist bereits früher von Morkownikoff durch Einwirkung von Isopropyljodid auf Cyankalium erhalten worden, allein wohl nicht rein, insofern sein Siedepunkt bei 80° gefunden wurde. Die krystallinische Substanz, welche bei der Destillation des Reactionsproductes zwischen 216 u. 220° übergeht, giebt sich durch die Analyse als *Isobutyramid* zu erkennen. Dasselbe bildet eine weisse Krystallmasse von angenehm aromatischem Geruche, welche bei 100 bis 102° schmilzt und etwas stärker, aber lange noch nicht bis zum Siedepunkte, erhitzt, in schön irisirenden Blättchen sublimirt. Der Siedepunkt liegt zwischen 216 und 220°; es destillirt ohne die geringste Zersetzung. Das Isobutyramid löst sich leicht in Wasser und Alkohol, weniger leicht in Aether. Das Isobutyramid ist das Hauptproduct der Reaction. Es unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Butyramid durch seinen niedrigeren Schmelzpunkt. Das gewöhnliche Amid schmilzt bei 115°, während der Schmelzp. der Isoverbindung bei 101 bis 102° liegt. Im Siedepunkte stimmen beide Verbindungen nahezu überein.

Einwirkung der *Valeriansäure auf das Schwefelcyankalium.* Auch in diesem Falle verläuft die Reaction nach den beiden Gleichungen:

$$CHNS + C_5H_9O.OH = C_5H_9N + CO_2 + H_2S \text{ und}$$
$$CHNS + C_5H_9O.OH = C_5H_{11}NO + CSO.$$

Trennung und Reindarstellung des Valeronitrils und Valeramids erfolgt genau so, wie es für die entsprechenden Glieder der Butylreihe angegeben worden ist. Das bereits mehrfach untersuchte *Valeronitril* siedet zwischen 125 und 128°. Durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure wird es in eine krystallinische Substanz verwandelt, welche Vf. indessen nicht in hinreichender Menge erhalten hat, um sie analysiren zu können. Das *Valeramid* gleicht in seinen Eigenschaften dem Butyramid. Es ist eine weisse Krystallmasse von angenehmem aromatischen, an Baldrianwurzel erinnernden Geruche, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist, in letzterer Flüssigkeit viel reichlicher als das Isobutyramid. Aus heissem Wasser werden oft schöne Platten von beträchtlicher Grösse, stets aber von ausserordentlich geringer Dicke, erhalten. Das Valeramid schmilzt zwischen

126 u. 128° und sublimirt weit unter dem Siedepunkte, welcher zwischen 230 u. 232° liegt. Es destillirt ohne Zersetzung.

Einwirkung der *Benzoësäure auf das Schwefelcyankalium*. Aehnlich wie die Fettsäuren wirken auch die aromatischen Säuren auf die Sulphocyanwasserstoffsäure. In diesem Falle werden aber fast ausschliesslich Nitrile erzeugt; jedenfalls tritt die Amidbildung so sehr zurück, dass sie kaum wahrzunehmen ist. Ganz besonders leicht vollzieht sich die Reaction bei der Benzoësäure nach der Gleichung:

$$\mathrm{CHNS + C_7H_5O.OH = C_7H_5N + CO_2 + H_2S.}$$

Einwirkung der *Cuminsäure auf das Schwefelcyankalium*. Ein Versuch mit *Cuminsäure* gab ebenfalls sehr befriedigende Resultate. Das Cumonitril wurde in ungefähr demselben Verhältnisse erhalten. Die Reactions-Temperatur war 211°. Das *Cumonitril* wurde wie das Benzonitril gereinigt.

Endlich wurde noch ein Versuch mit *Zimmtsäure* gemacht; aber obschon Schwefelwasserstoff entwickelt wurde und der Versuch wie in den vorhergehenden Fällen zu verlaufen schien, wurde in dem flüssigen Destillate gleichwohl kein Nitril erhalten. Die Zimmtsäure scheint sich, noch ehe sie von der Schwefelcyanwasserstoffsäure angegriffen wird, in Kohlensäure und Cinnamol zu zersetzen.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich viele Nitrile und Amide, sowohl der fetten als auch der aromatischen Körper, auf diese Weise mittels des Schwefelcyankaliums erhalten lassen, berechtigt zu der Hoffnung, dass die neue Methode in manchen Fällen von Nutzen sein werde. (Ber. Chem. Ges. **5**. 669.)

P. Groth, Ueber die *Krystallform des Chloralhydrates*. Eine Anzahl sehr gut ausgebildeter Krystalle, welche dem Vf. aus der Fabrik von Martius und Mendelssohn in Rummelsburg überliefert worden waren, ergaben folgendes Resultat: Krystallform monoklinisch: Combination der Basis oP = 001 und des Prismas ∞P = 110, von rhomboëderähnlicher Form; gemessene Winkel 110 : 110 = 113°10′ und 001 : 110 = 101°26′. Spaltbarkeit nach 001 vollkommen. Die Symmetrieebene ist die optische Axenebene. Da die Krystallform für die Reinheit des Präparates ein sehr wichtiges Merkmal ist, dürfte diese Angabe besonders für die Pharmaceuten, welche nach der neuen deutschen Pharmacopöe nur das reine krystallisirte Präparat verwenden dürfen, nicht ohne Interesse sein. (Ber. Chem. Ges. **5**. 676.)

C. Sarnow, Ueber eine aus Crotonchloral erhaltene *Monochlorcrotonsäure*. (Ann. Chem. Pharm. **164**. 93; C.-Bl. 1872. 447.)

J. Ossikovszky, Beitrag zur Kenntniss des *Guanidins*. Als Vf. nach Bannow's Methode Guanidin darstellen wollte (Behandlung von Jodcyan mit alkoholischem Ammoniak), beobachtete er, dass die Reaction nicht glatt verläuft, indem sehr viel Jodammonium gebildet wird. Das schwefelsaure Guanidin wurde aus dem Rohproducte gewonnen, indem man dasselbe so lange mit frisch gefälltem Bleioxydhydrate kochte, bis keine Ammoniakentwicklung mehr nachzuweisen und alles Jod als basisches Jodblei ausgefällt war, und hierauf das Filtrat mit verdünnter SO_4H_2 neutralisirte, wobei sich schwefels. Bleioxyd in reichlicher Menge ausschied. Das conc. Filtrat schied beim Stehen grosse prachtvolle, lange Prismen von schwefels. Guanidin aus. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge wurde zur Ausfällung des noch gelöst gebliebenen schwefels. Guanidins mit absolutem Alkohol versetzt und etwa drei Wochen stehen gelassen. Als man nach dieser Zeit den Kolbeninhalt zur Vertreibung des Alkohols auf dem Wasserbade einengte, fing der syrupartige Rückstand an Ammoniak zu entwickeln; übergoss man denselben mit verdünnter SO_4H_2, so brauste die Masse auf, unter gleichzeitiger Entwicklung eines stechenden Geruches einer flüchtigen Fettsäure. Das Auftreten dieser flüchtigen Fettsäure beweist, dass entweder während der Digestion des Jodcyans mit alkoholischem Ammoniak oder aber beim Stehen der Mutterlauge mit absolutem Alkohol eine flüssige Fettsäure, wahrscheinlich Propionsäure, gebildet worden war. Vergeblich versuchte Vf. aus der wässrigen Lösung mit verdünnter SO_4H_2 dieselbe zu isoliren. Es entwickelte sich hierbei CO_2. Kocht man die Guanidinsalze mit verdünnter SO_4H_2, so entwickelt sich CO_2, kocht man sie mit Basen, so tritt Ammoniakentwicklung ein. Diese Reaction beweist, dass das Guanidin unter Aufnahme der Elemente des Wassers sich in Harnstoff u. Ammoniak spaltet; ersterer zerfällt unter weiterer Aufnahme von Wasser in CO_2 und $2\,NH_3$.

$$\mathrm{C}\begin{cases}\mathrm{NH}\\ \mathrm{NH_2}\\ \mathrm{NH_2}\end{cases} + \mathrm{H_2O} = \mathrm{CO}\begin{cases}\mathrm{NH_2}\\ \mathrm{NH_2}\end{cases} + \mathrm{NH_3}.$$

(Ber. Chem. Ges. **5**. 668.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

C. Graebe, Beiträge zur Kenntniss der *aromatischen Additionsproducte*. 1. *Naphtalintetrahydrür*, $C_{10}H_{12}$. Dasselbe wird nach Baeyer's Vorschrift in reichlicher Menge durch Einwirkung von Jodphosphonium auf Naphtalin erhalten. Vf. versuchte, das Naphtalin mit Hülfe von Jodwasserstoffsäure von 127° Siedepunkt und amorphem Phosphor zu reduciren. 10 Grm. Naphtalin, 3 Phosphor und 9 Jodwasserstoffsäure wurden 6—8 Stunden lang auf 220—250° erhitzt. Man erhält einen flüssigen Körper, dessen Gewicht fast genau ebenso viel beträgt, wie das des angewandten Naphtalins und der zum überwiegenden Theile aus Naphtalintetrahydrür besteht, welches durch ein- oder zweimalige Rectification leicht rein zu erhalten ist. Den Siedepunkt fand Vf. bei einem Thermometer, dessen Faden sich ganz im Dampfe befand, bei 205°. Durch Analyse und Dampfdichtebestimmung hat er sich überzeugt, dass der von ihm erhaltene Körper dieselbe Zusammensetzung wie das Baeyer'sche Naphtalintetrahydrür hat. Es besitzt bei 12,5° das spec. Gew. 0,981, hat einen eigenthümlichen, wenig penetranten Geruch und verbindet sich leicht mit Pikrinsäure. In Bezug auf das Verhalten zeigt derselbe die charakteristische Eigenthümlichkeit aromatischer Additionsproducte, leicht und unter verschiedenen Umständen wieder Verbindungen vom Stammtypus zu bilden. Doch ist es dem Vf. gelungen, ein Substitutionsproduct desselben darzustellen. Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure entsteht sowohl in der Kälte wie bei 100° eine *Sulphosäure* von der Formel $C_{10}H_{11}SO_3H$. Diese Reaction scheint deshalb von Wichtigkeit zu sein, weil nach den bisherigen Untersuchungen der aromatischen Additionsproducte doppelter Austausch immer mit Rückbildung des Stammtypus verbunden ist. (Als einziges Beispiel eines bekannten analogen Verhaltens wäre die Umwandlung der Trichlorphenomalsäure in Phenakonsäure zu nennen, wenn die letztere noch zu den aromatischen Verbindungen zu zählen ist.) Naphtalintetrahydrür durch eine rothglühende Röhre geleitet, zerfällt in Naphtalin u. freien Wasserstoff; verhält sich also wie das Berthelot'sche Naphtalindihydrür und wie die Anthracenhydrüre. Durch Oxydationsmittel wird es viel leichter wie Naphtalin in Phtalsäure verwandelt. Es gelingt dies durch Kochen mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und ebenfalls leicht durch eine mit Schwefelsäure versetzte Auflösung von Kaliumpermanganat. Conc. Salpetersäure dagegen bildet Nitroproducte, von denen nur Pikrinsäure rein isolirt werden konnte. Fügt man Brom zu einer Auflösung des Kohlenwasserstoffes in Schwefelkohlenstoff, so entweicht Bromwasserstoff in grosser Menge und es wird nach dem Abdampfen des Lösungsmittels ein Oel erhalten, welches bei der Destillation sich unter Verlust von Bromwasserstoff weiter zersetzt und neben bromhaltigen Körpern Naphtalin und einen bei 210—212° siedenden flüssigen Kohlenwasserstoff liefert, dessen Analyse ziemlich gut mit den für die Formel $C_{10}H_{10}$ berechneten Zahlen übereinstimmt. Conc. Schwefelsäure verwandelt schon in der Kälte das Naphtalintetrahydrür in die Monosulphosäure, $C_{10}H_{11}(SO_3H)$, welche aus in Wasser und Alkohol leicht löslichen Krystallen besteht. Das *Bariumsalz*, $(C_{10}H_{11}.SO_3)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in Tafeln, ist in heissem Wasser und Alkohol leicht, weniger in diesen Lösungsmitteln in der Kälte löslich. Das *Natriumsalz*, $C_{10}H_{11}.SO_3Na + H_2O$, löst sich in Wasser und Alkohol sehr reichlich. Beim Schmelzen desselben mit Kalihydrat wird ein Phenol und bei Einwirkung von ameisens. Natron eine Säure erhalten. Durch Analysen muss noch entschieden werden, ob diese Verbindungen sich vom Naphtalin oder vom Naphtalintetrahydrür herleiten.

2. Ueber *Cynen*, $C_{10}H_{16}$. Zur Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffes wurde Vf. durch die Angabe von Kraut veranlasst, dass das Wurmsamenöl bei der Oxydation Phtalsäure liefert. Es konnte hiernach das Cynen, welches durch Wasserverlust aus Wurmsamenöl entsteht, ein Hydrür des Naphtalins sein. Des Vf's. Untersuchungen zeigen aber, dass es nicht zu diesem Kohlenwasserstoffe, sondern zum Cymol in näherer Beziehung steht. Von den Terpenen unterscheidet es sich durch viel grössere Beständigkeit und glattere Reactionen. Es dürfte vielleicht als Cymoldihydrür zu betrachten sein, wofür die folgenden Beobachtungen einige Anhaltspunkte liefern. Das Cynen wurde von Völckel durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Wurmsamenöl erhalten und ebenso von Kraut u. Wahlfross, welche die richtige Formel für dasselbe aufstellten, gewonnen. Die Methode von Pott, Cymol mit Hülfe von Schwefelphosphor und Campher zu erhalten, veranlasste den Vf., das Phosphorsäureanhydrid bei der Cynendarstellung ebenfalls durch Schwefelphosphor zu ersetzen. Vf. erhielt aus dem Wurmsamenöle eine Ausbeute, die der von Kekulé und Dittmar beim Cymol erhaltenen entspricht. Ausserdem wurde als Nebenproduct ein krystallisirter schwefelhaltiger Körper isolirt. Den Siedepunkt fand Vf. bei 174 bis 175°, Kraut u. Wahlfross hatten 172—174° beobachtet. Durch Oxydationsmittel, wie chroms. Kali und Schwefelsäure, wird das Cynen wie die aromatischen Kohlenwasserstoffe langsam oxydirt und es entsteht wesentlich Terephtalsäure. Ob ausser dieser Säure und Toluylsäure noch charakteristische Oxydationsproducte entstehen, wird Vf. noch genauer prüfen. Vom Terpentinöle unterscheidet sich das Cynen wesentlich durch sein Verhalten gegen conc. Schwefelsäure, welche es in der Kälte schon ohne Bräunung u. ohne Auftreten

von schwefliger Säure in die Cynensulphosäure, $C_{10}H_{15}(SO_3H)$, verwandelt. In freiem Zustande wurde sie als dicker Syrup erhalten. Ihre Salze sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und hat die Analyse derselben zu obiger Formel geführt. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert sie nicht das Phenol des Cynens, sondern dasjenige des Cymols; es findet also neben dem doppelten Austausche noch Oxydation statt. Das erhaltene Phenol, $C_{10}H_{13}(OH)$ ist flüssig und siedet bei 232—235° (Quecksilberfaden ganz im Dampfe); ist also vielleicht mit dem von Pott und Müller aus Cymolsulphosäure erhaltenen identisch.

3. *Reduction des Cymols.* Die günstigen, bei Naphtalin erhaltenen Resultate liessen es zweckmässig erscheinen, die Reduction anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe unter denselben Umständen zu versuchen. Vf. hat zuerst das Cymol derselben Behandlung unterworfen, um gleichzeitig auch näheren Aufschluss über das Cynen zu erhalten. Cymol wird sehr viel schwieriger wie Naphtalin reducirt, erst bei etwa 16stündigem Erhitzen im Luftbade auf 280—290° war die berechnete Menge Phosphor, die sich zuerst in Jodphosphonium verwandelt hatte, bei der Reduction zum grössten Theile verbraucht worden. Bei der Destillation des erhaltenen Kohlenwasserstoffes ging das Meiste zwischen 170—176° über (Siedepunkt des angewandten Cymols 175—176°) und nur geringe Mengen hatten einen niedrigeren Siedepunkt. Die Analyse des Hauptproductes zeigte, dass das Cymol Wasserstoff aufgenommen hatte, doch noch zum Theil unverändert geblieben war. Gegen Schwefels. verhielt sich das erhaltene Product genau wie Cynen; es wurde ohne Bräunung oder Auftreten von schwefliger Säure in eine Sulphosäure verwandelt. Die geringe Menge des gegen 160° siedenden Antheiles verhielt sich gegen Schwefelsäure ebenso beständig. Vf. wird diese Reaction genauer verfolgen und namentlich untersuchen, ob das Cymoldihydrür mit Cynen identisch ist. Auch beabsichtigt er andere aromatische Kohlenwasserstoffe unter denselben Umständen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu behandeln. Es wird sich besonders beim Mesitylen ein Vergleich dieses Verfahrens mit der Baeyer'schen Methode ergeben, da Baeyer die Reduction dieses Kohlenwasserstoffes besonders genau untersucht und beschrieben hat. (Ber. Chem. Ges. **5**. 477.)

Th. Zincke, Ueber einige *Derivate des Benzyltoluols.* Auf Veranlassung des Vf's. hat **Milne** Versuche zur Darstellung von Substitutionsproducten des Benzyltoluols ausgeführt. Diese haben ergeben, dass dasselbe namentlich Diderivat bildet, dass also anscheinend in den meisten Fällen die Gruppen C_6H_5 und C_6H_4 substituirend wirkenden Reagentien gegenüber gleichwerthig auftreten. Die Theorie lässt natürlich eine grosse Anzahl von Diderivaten voraussehen, doch gelang es nicht auf directem Wege eine grössere Zahl isomerer Verbindungen zu erhalten. *Einwirkung von Brom* wirkt energisch substituirend auf den Kohlenwasserstoff ein, gleichgiltig ob derselbe in Schwefelkohlenstoff gelöst ist oder nicht, ob die Einwirkung in der Kälte oder Wärme stattfindet. Ein gut charakterisirtes Bromderivat konnte aber bis jetzt noch nicht erhalten werden; auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Brom wurden flüssige Producte gebildet, deren weitere Reinigung noch nicht gelungen ist. — *Einwirkung von Salpetersäure.* Trägt man Benzyltoluol in kleinen Quantitäten in gut gekühlte *Salpetersäure* von 1,5 sp. Gew. ein, so bildet sich neben viel harzigen Producten eine Dinitroverbindung, welche durch wiederholte Behandlung mit wenig Aether vom Harze befreit und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten wird. Das *Dinitrobenzyltoluol*, $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$, krystallisirt aus heissem Alkohol in dünnen weissen Nadeln, bei langsamem Abkühlen der heissen Lösung werden dünne Prismen erhalten. Es schmilzt bei 137° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Beim allmäligen Verdunsten einer alkoholischen Lösung schieden sich einmal gut ausgebildete prismatische Krystalle mit lebhaft glänzenden Flächen ab; die Vff. hielten dieselben Anfangs für eine isomere Verbindung, der Schmelzpunkt lag jedoch ebenfalls bei 137°, und beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurden die vorhin erwähnten Nadeln erhalten. In kaltem Alkohol ist die Dinitroverbindung schwer löslich, ebenso in Aether; von Chloroform und Benzol wird sie leicht gelöst. Oxydirende Agentien wie Salpeters. und Chroms. sind selbst im conc. Zustande fast ohne Einwirkung; die Vff. haben bis jetzt vergebens versucht, die Gruppen CH_2 und CH_3 zu oxydiren. Durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure geht das Dinitrobenzyltoluol in die entsprechende *Amidoverbindung* über. Das *Zinndoppelsalz* derselben krystallisirt in kleinen, sehr leicht löslichen Nadeln. Das *salzsaure Salz* $C_{14}H_{12}(NH_2)_2, 2HCl$ ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und kann nur durch Umkrystallisiren aus heisser verd. Salzs. rein erhalten werden; es krystallisirt in weissen Nadeln oder Blättchen. Das *schwefelsaure Salz*, $C_{14}H_{12}(NH_2)_2, SO_4H_2$ ist ebenfalls leicht löslich, lässt sich aber aus heissem Alkohol umkrystallisiren; es scheidet sich beim Erkalten in langen farblosen Nadeln ab. Die *freie Base*, aus der salzs. Verbindung durch Kali abgeschieden, bildet ein weisses krystallinisches Pulver. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Die Lösungen färben sich an der Luft dunkel. — Wendet man statt der conc. Säure eine *Säure* von 1,4 sp. Gew. an, so tritt in der Kälte gar keine Einwirkung ein; erwärmt man aber im Wasserbade, so entwickelt sich eine Menge salpetriger Säure und der grösste Theil des Kohlenwasserstoffes geht bei andauerndem Erhitzen in Lösung. Hierbei findet bei der Nitrirung Oxydation statt; als Hauptproduct wird ein Körper von der Formel $C_{14}H_{11}(NO_2)O$

gebildet, während in geringerer Menge Benzoylbenzoës. neben etwas Nitros. entsteht. Der erwähnte Körper, welcher wohl als *Nitromethylbenzophenon*, $C_6H_4(NO_2)$—CO—C_6H_4—CH_3 oder C_6H_5—CO—$C_6H_3(NO_2)$—CH_3 angesehen werden muss, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich; man krystallisirt ihn am besten aus heissem verdünnten Alkohol um. Er bildet lange flache Nadeln oder Blättchen von schönem Seidenglanze, schmilzt bei 127° und sublimirt ohne Veränderung in glänzenden Blättchen. Durch Zinn und Salzs. wird er in ein Amidoproduct übergeführt, welches, aus der salzs. Lösung durch Natronlauge abgeschieden, ein lockeres weisses Pulver bildet. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich, mit Säuren bildet es unkrystallisirbare, zu gummiartigen Massen eintrocknende Salze. — Wird zum Nitriren ein Gemisch von *höchstconcentrirter Salpetersäure* und *conc. Schwefelsäure* angewendet, so bildet sich eine Tetranitroverbindung, welche von gleichzeitig entstandenem Harz durch Ausziehen mit kaltem Chloroform und Umkrystallisiren aus heissem Benzol oder Chloroform befreit wird. Das *Tetranitrobenzyltoluol*, $C_{14}H_8(NO_2)_4$ krystallisirt in kleinen gut ausgebildeten prismatischen Krystallen. In Alkohol und Aether ist es schwer löslich, ebenso in kaltem Chloroform und Benzol. Es schmilzt bei 160—161° und verpufft bei stärkerem Erhitzen. Das Benzyltoluol löst sich in warmer *rauchender Schwefelsäure* unter Bildung von wenigstens zwei Sulphos. auf. Die Salze dieser Sulphos. sind sämmtlich in Wasser leicht löslich, zum Theil auch in Alkohol. Bis jetzt haben die Vff. aus dem Gemenge nur eine Disulphos. in reinem Zustande darstellen können. Das neutrale Kalisalz derselben ist in Alkohol fast unlöslich, es wird aus der conc. wässrigen Lösung der aus den Sulphos. dargestellten Kalisalze durch Zusatz von Alkohol niedergeschlagen und aus heissem verd. Alkohol umkrystallisirt. Aus dem Kalisalze lässt sich dann leicht das Barytsalz und weiter das Kupfer- und Bleisalz sowie die freie Säure darstellen. Die *Benzyltoluoldisulphosäure*, $C_{14}H_{12}(SO_3H)_2$, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; die Lösungen hinterlassen beim Verdampfen die Säure als krystallinische aus langen farblosen Nadeln bestehende Masse, welche bei 38° schmilzt. Das *Kalisalz*, $C_{14}H_{12}(SO_3K)_2 3^1/_2 H_2O$, bildet, aus heissem verd. Alkohol krystallisirt, weisse glänzende, concentrisch gruppirte Blätter oder aus breiten glänzenden Nadeln bestehende Warzen. In Wasser ist es sehr leicht löslich. Das *Bariumsalz*, $C_{14}H_{12}(SO_3)_2Ba + 8^1/_2 H_2O$ scheidet sich aus der wässrigen Lösung auf Zusatz von Alkohol in körnigen krystallinischen Krusten ab. Einmal abgeschieden wird es von Wasser nur langsam und schwierig wieder gelöst. Das *Kupfersalz*, $C_{14}H_{12}(SO_3)_2Cu + 4^1/_2 H_2O$ krystallisirt aus der heissen conc. Lösung in kleinen, schön blaugrünen Blättern; an der Luft verwittert es etwas. In verd. Alkohol ist es ebenfalls löslich und krystallisirt daraus, ähnlich wie aus Wasser das *Bleisalz* krystallisirt, in gehäuften prismatischen Krystallen; in kaltem Wasser ist es ziemlich schwer löslich, viel leichter in heissem; in absolutem Alkohol löst es sich nicht. in verdünntem sehr wenig. (Ber. Chem. Ges. **5**. 683.)

Louguinine, Ueber die vermeintliche *Synthese des Terebens* (vgl. C.-Bl. 1872. 420.) Vf. behandelte 100 Grm. Cymol vom Siedepunkte 172—175° (corr.) und von dessen Reinheit er sich vorher überzeugt hatte, allmälig unter Zusatz von Salzs. mit 2400 Grm. 3 p. c. Amalgams, ohne dass Veränderung constatirt werden konnte. Hierbei war das Cymol unter Aetherzusatz in wässrigem Weingeist gelöst. Bei einem zweiten Versuche wurde das nur in Weingeist gelöste Cymol allmälig mit Natriumstückchen beschickt, aber auch der in dieser Weise entbundene Wasserstoff bewirkte keine Umwandlung. Louguinine glaubt demnach, dass das Cuminöl, welches bei verschiedenen früheren Versuchen zur Darstellung des Cymols gedient hatte, mit Terpentinöl verfälscht war. Das rohe Cymol, welches im vergangenen Jahre in Schiff's Laboratorium fractionirt wurde, war im Jahre 1868 von diesem selbst aus Cuminöl abgeschieden, welches von Merck in Darmstadt bezogen worden war. Es zeugt für die gewissenhafte Arbeit Guareschi's, dass er aus der durch die Operation verminderten Quantität den grössten Theil des Terebens abscheiden konnte, welches Louguinine bei der vorgängigen Fractionirung gänzlich entgangen war. Die durch die Arbeiten von Barbier (C.-Bl. 1872. 135) und von Oppenheim (C.-Bl. 1872. 262) so nahe gelegte Ueberführung von Cymol in Tereben scheint also durch Natriumamalgam nicht bewerkstelligt werden zu können. (Ber. Chem. Ges **5**. 730.)

A. Cossa, Ueber *Darstellung und Eigenschaften des Chlorpikrins*. Das Chlorpikrin wurde nach der Methode von A. W. Hofmann dargestellt. Nach des Vf's. Beobachtungen siedet das reine Chlorpikrin und zersetzt sich constant bei 112,8° und 743 Mm. Es ist in Benzin, Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol und absolutem Alkohol in allen Verhältnissen löslich, weniger löslich in wasserhaltigem; Aether löst bei 11_0 $^8/_{10}$ Volumen auf. Durch beständiges Erhitzen von Chloroform mit dem gleichen Volumen rauchender Salpeters. und dem doppelten Vol. Schwefels. auf 100° entsteht neben anderen gasförmigen Producten auch etwas Chlorpikrin. (Gazz. Chim. Ital. **2**. 181.)

Pietro Blaserna, Bestimmung des *Brechungscoefficienten des Anisalkohols und des Methylsalicylalkohols*. (Gazz. Chim. Ital. **2**. 64.)

P. Weselsky, Ueber das *Mononitroresorcin*. Diese Verbindung wurde als Nebenproduct bei der Darstellung des Diazoresorcins (C.-Bl. 1871. 644) gewonnen. Ihr *Barytsalz*

bildet prächtige büschelförmige verwachsene, oft $^1/_2$ Zoll lange Krystallnadeln von der Farbe des sauren chroms. Kalis. Nach Messungen von **Ditscheiner** gehören die Krystalle aller Wahrscheinlichkeit nach dem triklinen Systeme an. Eine vollständig genaue Bestimmung liess sich an denselben nicht ausführen, da nur die Flächen einer Zone [110. 010] schön und gut spiegelnd sind, während die einer zweiten Zone angehörigen Flächen 011 und 0I1 so stark gekrümmt sind, dass nicht einmal eine annähernde Winkelmessung vorgenommen werden konnte. Die Formel des Barytsalzes ist $\Theta_6H_3N\Theta_2(\Theta_2)\!=\!Ba, 5H_2\Theta$. Aus der mit Schwefels. zersetzten Lösung desselben lässt sich das Mononitroresorcin mit Aether leicht ausziehen. Nach dem Verjagen des Aethers und dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser bildet es lange haarfeine verfilzte fadenartige Nadeln, so dass die ganze Flüssigkeit dadurch breiig erfüllt wird. Alkohol hinterlässt die Verbindung in derselben Form wie das Wasser. Das Mononitroresorcin besitzt eine rein citronengelbe Farbe, schmeckt nicht bitter, ist nicht explosiv und nicht ohne theilweise Zersetzung sublimirbar. Es schmilzt in heissem Wasser, bevor es sich löst, zu einem gelben Oel; der Schmelzpunkt liegt bei 115° C. Ein *einbasisches Barytsalz*, $\Theta_6H_3N\Theta_2(\Theta_2)baH, {}^1/_2 H_2\Theta$, erhält man, wenn man in eine heisse Lösung des zweibasischen Salzes Kohlens. leitet. Dasselbe ist in Wasser etwas leichter löslich wie das vorige, aber immer noch sehr krystallisationsfähig. Ausser diesen beiden Barytsalzen existirt ein drittes, welches man am leichtesten aus einer mit Essigs. versetzten Lösung des zweibasischen erhält. Es entsteht auch so, dass man die heisse Lösung einer gewogenen Menge von Mononitroresorcin in zwei Hälften theilt, die eine mit kohlens. Baryt ganz absättigt, filtrirt und die zweite Hälfte der Säure hinzumischt. In dieser Weise erhält man prächtige goldgelbe, büschel- und sternförmig gruppirte, ziemlich lange glänzende spröde Nadeln eines sauren Salzes von der Formel $\Theta_6H_4N\Theta_2ba\Theta_2$, $\Theta_6H_5N\Theta_2\Theta_2 + H_2\Theta$. Das Orthonitrophenol giebt ein Kalisalz von ganz analoger Zusammensetzung: $\Theta_6H_4N\Theta_2K\Theta, \Theta_6H_5N\Theta_2\Theta$ (Kekulé, Lehrbuch **3**. 293.). Ausserdem wurden noch das Kali- und das Magnesiumsalz dargestellt. Ersteres bildet orangerothe flache Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind; das letztere krystallisirt in orangerothen langen haarfeinen verfilzten Nadeln, und ist etwas leichter in Wasser löslich als das analoge Bariumsalz. — *Salzsaures Monoamidoresorcin*, $\Theta_6H_3NH_2(\Theta H)_2 + HCl + 2H_2\Theta$. Diese prächtig krystallisirte Verbindung entsteht durch Reduction des Mononitroresorcins mit Zinn und Salzs. Die Krystalle sind nach Messungen von **Ditscheiner** schiefprismatisch. Eine conc. wässrige Lösung der Verbindung giebt mit einer conc. Eisenchloridlösung zuerst eine tiefbraune Färbung, bald darauf erfolgt die Ausscheidung eines fast schwarzen undeutlich krystallinischen Schlammes. Bei grosser Verdünnung erzeugt das Eisenchlorid nur eine intensiv rothbraune Färbung. Salpeters. färbt die Lösung des Amidoproductes granatroth. Salpeters. Silber zeigt zuerst den Chlorgehalt an, gleich darauf aber erfolgt eine Reductionserscheinung. Macht man die wässrige Lösung mit einem Tropfen Lauge alkalisch, so beobachtet man (am besten auf einem Uhrglase), dass sie an der Luft zuerst blau, dann grün und endlich gelbbraun wird. — *Bromnitroresorcin*, $\Theta_6HBr_2N\Theta_2(\Theta H)_2$. Tröpfelt man in die ätherische Lösung des Mononitroresorcins Brom, so lange bis die Farbe des letzteren bleibend wird, verjagt dann den Aether und krystallisirt den Rest aus verdünntem Alkohol um, so erhält man eine hübsche Krystallisation von goldgelben glänzenden Blättchen, welche dem Jodblei sehr ähnlich aussehen. Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn man auf eine ätherische Lösung des Tribromresorcins salpetrige Säure haltende Salpeters. wirken lässt. Der Schmelzp. des Bromnitroproductes liegt bei 147° C. Das mit kohlens. Baryt dargestellte Barytsalz, $\Theta_6HBr_2N\Theta_2(\Theta_2)baH, 2H_2\Theta$, dieser Verbindung bildet schöne kleine orangegelbe Nadeln, welche einen blauen Reflex besitzen, und in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. (Ann. Chem. Pharm. **164**. 1.)

Ad. Claus u. **Pfeiffer**, Ueber *gebromte Chlorsalylsäure und gebromte Chlorbenzoësäure.* Nach der von Beilstein und Kuhlberg gemachten Beobachtung, dass aus der Chlorbenzoës. und der Chlordracyls. dieselbe Dichlorbenzoës. derivirt, musste es wahrscheinlich erscheinen, dass auch bei der einfachen Bromirung der beiden genannten Säuren in jede derselben das einzuführende Bromatom gerade an diejenige Stelle treten würde, an welcher die andere ihr Chloratom gebunden enthält, dass also zwei isomere Brom-chlorbenzoësäuren entstehen müssen, die nur durch die umgekehrte Stellung der Brom- und Chloratome unterschieden wären. Um die hierdurch bedingten Differenzen in den chemischen Eigenschaften kennen zu lernen und sie mit denjenigen zu vergleichen, welche die ganz verschiedene Stellung wenigstens eines der Halogenatome (in der Brom-chlorsalyls.) bewirkt, hat Pfeiffer auf Veranlassung von Claus die gebromten Derivate der drei isomeren Chlorbenzoës. dargestellt. Alle drei Säuren gehen leicht Bromsubstitution ein, wenn man die heisse Lösung ihrer Silbersalze mit Brom versetzt. Die *gebromte Chlorsalylsäure* fällt aus der heissen, wässrigen Lösung beim Erkalten in weissen, aus feinen, glänzenden Nädelchen bestehenden Krystallflocken aus, der Chlorsalyls. sehr ähnlich. Ihr Schmelzp. liegt bei 151° C., aber schon bei 130° C. verflüchtigt sie sich in kleinen Mengen, und über 160° C. sublimirt sie unzersetzt, einen stechenden, stark zum Husten reizenden Dampf verbreitend, der zu feinen büschelförmig vereinigten Nadeln erstarrt. Beim Kochen mit Wasser schmilzt sie, wie die

Chlorsalyls.; ist aber leichter löslich als diese, bei 21° C. löst sich 1 Thl. in 380 Thln. Wasser. Ebenso sind die meisten ihrer Salze in Wasser leichter löslich, als die entsprechenden Verbindungen der Chlorsalyls., namentlich ihr Barytsalz ist charakteristisch und besonders zur Trennung von chlorsalyls. Baryt geeignet. Das Kalisalz krystallisirt mit 1, das Kalksalz mit 2 und das Barytsalz mit 3 Mol. H_2O. — Die *gebromte Chlorbenzoësäure*, auf verschiedene Weise dargestellt, krystallisirt aus der heissgesättigten, wässrigen Lösung beim Erkalten in feinen, weissen, verfilzten Nadeln, der gebromten Salyls. sehr ähnlich; doch ist sie schwerer löslich, als diese, denn ein Theil erfordert 1080 Thle. Wasser bei 21° C. Sie ist bedeutend leichter löslich als die Chlorbenzoës. (bei 0° C. 1 Theil in 2840 Thln. Wasser), und ebenso verhalten sich ihre Salze den Salzen der letzteren Säure gegenüber. Beim Kochen mit Wasser schmilzt sie nicht, fängt im trockenen Zustande bei 120 C. an sich in geringen Mengen zu verflüchtigen, und sublimirt über 160° C. zu mikroskopisch kleinen, nicht glänzenden Nadeln. Ihren Schmelzp. konnte Pfeiffer bis jetzt noch nicht ganz constant erhalten. Das Barytsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in den Krystallen des bromchlorsalyls. Baryts täuschend ähnlichen, kugeligen Warzen. Allein dieses Salz enthält nur 2 Mol. Wasser.

Pfeiffer machte bei der Darstellung der Chlorbenzoës. nach dem üblichen Verfahren (Behandeln der Benzoës. mit chlorsaurem Kali u. Salzs.) im Widerspruche mit den Angaben von R. Otto die Beobachtung, dass nicht unbeträchtliche Mengen von *Dichlorbenzoësäure* gebildet werden, wenn man, unter Beibehaltung des von Otto vorgeschriebenen Mengenverhältnisses, das chlors. Kali, in Wasser gelöst, nach und nach der kochenden Lösung von Benzoësäure in Salzs. zusetzt. Diese Dichlorbenzoës., mit deren genauerer Untersuchung Pfeiffer augenblicklich beschäftigt ist, scheint mit den beiden, bis jetzt bekannten Dichlorbenzoës. (wenn die Angaben über dieselben richtig sind) nicht identisch zu sein. (Ber. Chem. Ges. **5**. 656.)

L. Barth u. **C. Senhofer**, Ueber einige *Derivate der Dioxybenzoësäure*. (Ann. Chem. Pharm. **164**. 109; C.-Bl. 1872. 533.)

Heinr. Rose, Ueber *Sulphosäuren des Mesitylens*. Ausführlicher Bericht. (Ann. Chem. Pharm. **164**. 53; C.-Bl. 1871. 147; 1872. 455.)

C. Senhofer, Ueber *Toluoldisulphosäure* und einige Abkömmlinge derselben. (Ann. Chem Pharm. **164**. 126; C.-Bl. 1872. 534.)

Hugo Schiff, Ueber die *Constitution des Cumarins*. Die Synthese des Cumarins aus Natriumsalicylür und Acetanhydrid führte bekanntlich Perkin zur Formel (I.) $CO{=}C_6H_3{-}CO{-}CH_3$, während Strecker und Fittig die Synthese des Cumarins in anderer Weise zu erklären suchten und zur Formel:

$$\text{(II.)}\quad \underbrace{C_6H_4{-}CH{=}CH{-}CO}_{O}$$

gelangten, welche wohl von den meisten Chemikern angenommen wurde. Jedoch nicht alle haben sich mit derselben begnügt und gerade aus dem Strecker'schen Laboratorium ist eine andere Kritik der Synthese des Cumarins hervorgegangen, nach welcher Bäsecke (C.-Bl. 1870. 374) diese Verbindung als ein complicirtes Phenol: (III.) $CO{=}C{=}CH{-}C_6H_4.OH$ betrachten zu müssen glaubt. Zwischen diesen drei Formeln ist bis jetzt nicht experimentell entschieden worden und dennoch lassen sich Thatsachen beibringen, welche vielleicht geeignet sind, diese Discussion endgültig zu entscheiden. — Lieben hat bei einer grossen Anzahl von organischen Verbindungen nachgewiesen, dass sie mit Kali und Jod Jodoform entstehen lassen, wenn sie die Gruppirung $CH_3{-}CO{-}C$ ... enthalten. Die Formel I befände sich in diesem Falle. Behandelt man eine Cumarinlösung nach den Angaben von Lieben, so scheidet sich ein amorpher gelbbrauner, jodhaltiger Körper ab; aber auch bei mikroskopischer Inspection ist selbst nach 24 St. keine Spur von Jodoform zu entdecken. Es spricht dies nicht zu Gunsten der Formel I, wohl aber ist anerkannt, dass Bildungsweise und Analogien eher gegen dieselben sprechen. Nach Formel III müsste das Cumarin mit Eisenchlorid eine Phenolreaction geben, was bekanntlich nicht der Fall ist. Vf. will dies aber hier nicht als beweisend betrachten, weil die Cumarins., für die allgemein die Formel: $CO.OH{-}CH{=}CH{-}C_6H_4.OH$ angenommen wird, im reinen Zustande ebenfalls keine charakteristische Eisenfärbung giebt. Wohl aber müsste man nach Formel III ein Acetylderivat erhalten können. Cumarin löst sich sehr leicht in Acetanhydrid und in Acetylchlorür; es zerfliesst sogleich im Dampfe des letzteren. Lässt man diese Lösungen am Rückflussapparate kochen, destillirt dann das überschüssige Lösungsmittel ab und zersetzt den Rückstand mit Wasser, so scheidet sich eine weisse Masse ab, welche, zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt, in Nadeln erhalten wird, welche alle Eigenschaften des Cumarins zeigen. Mit Schwefels. und Alkohol erwärmt gaben sie keinen Essigäther und die bei der Analyse erhaltenen Zahlen 73,94 p. c. C und 4,26 p. c. H sind ganz diejenigen des Cumarins. Ein Acetylderivat müsste 70,21 p. c. C und 4,25 p. c. H enthalten. Die Formel III ist also ebenfalls ausgeschlossen und es bleibt nur noch die Formel II, für welche auch in der That alle Analogien sprechen.

Was Bäsecke noch besonders als zu Gunsten der Formel III sprechend betrachtet, ist der Umstand, dass hiernach das von Zwenger beschriebene Melilotsäure-Cumarin mit der Formel:

$$\text{(A.)}\quad \begin{array}{l} O-CH=C=CH-C_6H_4.OH \\ | \\ O-CH=C=CH-C_6H_4.OH \end{array} \qquad\qquad \text{(B.)}\quad \begin{array}{l} O-C_6H_4.OH \\ | \\ O-C_6H_4.OH \end{array}$$

als ein Analogon des Chinhydrons betrachtet werden könne. Alle Chemiker werden zugestehen, dass sich diese beiden Verbindungen in ihren Eigenschaften nicht derart nahe stehen, dass sie eine analoge Formulirung erfordern. Wegen dieser vermeintlichen Analogie hat Bäsecke ganz vergessen in seiner Formel der Thatsache Rechnung zu tragen, dass das Melilotsäure-Cumarin noch eine schwache Säure ist. Betrachtet man diese Verbindung nach Formel II als ein ätherisches Anhydrid:

$$O\begin{array}{l} /\,C_6H_4-CH=CH-CO.OH \\ \backslash\,CO-CH=OH-C_6H_4.OH \end{array}$$

so entspricht diese Formel sämmtlichen Eigenschaften der Verbindung. Dem Cumarsäure-Cumarin von Zwenger muss dann eine ähnliche Constitution zugeschrieben werden. (Ber. Chem. Ges. **5**. 665.)

J. Kachler, Studien über die *Verbindungen aus der Camphergruppe.* 3. Abhandlung. Vgl. die früheren Mittheilungen des Vf's. (Ann. Chem. Pharm. **164**. 75.)

H. Schiff, Ueber *geschwefelte Gerbsäuren.* Sulphopyrogallussäure wurde mit $POCl_3$ behandelt. Aus der wässrigen Lösung des Rohproductes fällt Salzsäure eine flockige Substanz, welche sich an der Luft allmälig unter Färbung oxydirt. Die Reactionen und Löslichkeitsverhältnisse sind ganz diejenigen der Gerbstoffe und die Zusammensetzung entspricht der der Gerbsäure analogen Sulphoverbindung:

$$\begin{array}{l} C_6H_2\left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \\ OH \\ CO \end{array}\right. \\ \qquad\quad O \\ C_6H_2\left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \\ CO.OH \end{array}\right. \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_2\left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \\ OH \\ SO_2 \end{array}\right. \\ \qquad\quad O \\ C_6H_2\left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \\ SO_2.OH \end{array}\right. \end{array}$$

Vf. ist gegenwärtig damit beschäftigt, die Substanz in grösserer Menge darzustellen. — Erhitzen von *Sulphophenylsäure* bis zu anfangender Zersetzung (gegen 200°) giebt ebenfalls einen Gerbstoffkörper von der Zusammensetzung $C_6H_4SO_3$ oder $C_{12}H_{10}S_2O_4$, auch in seinem Verhalten verschieden von dem ätherischen Sulphophenylanhydride. — Auch unter den Producten der Zersetzung der *Citronensäure* mittels $POCl_3$ ist ein derartiger Körper vorhanden, welcher sich ebenfalls an der Luft leicht dunkelviolet färbt. — Interessante Resultate erwartet Vf. bei der betreffenden Condensation der *Sulphosalicylsäure*, in welcher die zwei verschiedenen Säuregruppen zur Verkettung dienen können. (Ber. Chem. Ges. **5**. 642; ausführl. Bericht ebendas. 661.)

Die Acetylderivate der geschwefelten Gallussäure (*Sulphogallolsäure*) und ihres ätherischen Anhydrids (*Sulphotanninsäure*) zeigen nichts besonders Bemerkenswerthes. Dasjenige der Sulphotanninsäure hat keine Gerbstoffreactionen mehr. Letztere Säure, bei 100° mit conc. Schwefelsäure behandelt, giebt keine Substanz von den charakteristischen Eigenschaften der Rufigallussäure. Von den mit Phosphoroxychlorid behandelten polyvalenten Säuren aus der Gruppe der Fettkörper hat nur Citronensäure, bei welcher übrigens die Einwirkung eine tiefer gehende ist, eine Substanz mit Gerbstoffreactionen entstehen lassen, und Vf. kann jetzt zufügen, dass die Substanz auch in ihrer procentischen Zusammensetzung der gewöhnlichen Gerbsäure ziemlich nahe steht. Versuche über die Einwirkung trockner Arsensäure (geschwefelter Ellagsäure) und schmelzenden Kalihydrats (Tetroxybenzol) auf Sulphogallussäure sind eben im Gange. (Ber. Chem. Ges. **5**. 731.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

L. Grandeau, Untersuchung über die Rolle, welche die *organischen Substanzen des Bodens bei den Erscheinungen der Ernährung der Gewächse spielen.* Vf. hat eine Reihe von Versuchen ausgeführt, welche ihn zu folgenden Schlüssen führen: 1. In dem fruchtbaren Ackerboden sind die mineralischen Nährstoffe in derjenigen Form enthalten, in welcher sie der Stallmist liefert; 2. die Fruchtbarkeit eines Bodens hängt wesentlich von dem Gehalte der in Ammoniak löslichen organischen Stoffe an Mineralstoff ab. Die organischen Substanzen sind das Vehikel für die Mineralstoffe, sie entziehen dieselben dem Boden und bieten sie den Wurzeln in einer direct assimilirbaren Form dar. (Journ. Pharm. Chim. [4] **16**. 81.)

Laborde, Ueber die Einwirkung von *Sauerstoff auf Pflanzenauszüge.* Vf. hat folgenden Versuch angestellt, welcher zeigt, dass der Sauerstoff für sich nicht verändernd auf vegetabilische Substanzen einwirkt. In einem Glasballon wurden an zwei gegenüber liegenden

Stellen zwei Platindrähte eingeschmolzen. Dann brachte man einen Theil der Abkochung einer Pflanze hinein, während man den anderen Theil zur Vergleichung zurückbehielt, zog den Hals des Ballons zu einer Spitze aus, erhitzte die Abkochung zum Sieden und schmolz, nachdem alle Luft verdrängt war, die Spitze zu. Die Flüssigkeit innerhalb des Ballons blieb, wie zu erwarten war, unverändert, während die an der freien Luft aufbewahrte bald Schimmelbildung zeigte. Darauf wurde ein elektrischer Strom durch die Platindrähte geleitet und einige C.-C. Sauerstoff entwickelt. Nach mehreren Tagen wiederholte man diese Operation etc., ohne dass sich in der Flüssigkeit eine anscheinende Veränderung wahrnehmen liess. Als man schliesslich nach längerer Aufbewahrung die Spitze abbrach und der äusseren Luft den Zutritt gestattete, zeigten sich nach 6 Tagen Pilzbildungen und Gährungserscheinungen traten auf, doch verhältnissmässig langsamer als bei der ursprünglichen Lösung. (Journ. Pharm. Chim. [4] **16**. 113.)

G. Nallino, Ueber die *Zusammensetzung der Cocosnüsse und der Bankulnüsse (candlenuts,* Früchte von *Aleurites triloba* Forst.). Die Mandeln enthalten:

	Cocus	Bankul
Wasser	5,80	5,25
Fett (durch CS_2 ausgezogen)	67,85	62,97
Cellulose u. sonstige org. Subst.	24,80	28,99
Asche	1,55	2,79
	100,00	100,00

Der Presskuchen der Cocusmandeln aus einer Turiner Fabrik, welcher als Dünger Verwendung findet, enthielt noch 12,34 p. c. Fett. (Gazz. Chim. Ital. **2**. 357; Ber. Chem. Ges. **5**. 731.)

John Williams, Ueber das *Guaranin.* Die Früchte von *Paulina Sorbilis* liefern ein von den Indianern Südamerikas „Guarana" genanntes Product, welches neuerlich in den Arzneischatz aufgenommen worden ist. Stenhouse hat daraus vor einigen Jahren einen krystallisirbaren Stoff gewonnen, welchen er Guaranin nannte, aber für identisch mit Caffeïn und Theïn hielt. Vf. giebt folgende Darstellungsmethode des Stoffes an. Guarana wird fein gepulvert, mit einem Drittel seines Gewichtes Kalkhydrat gemischt und mit Wasser befeuchtet. Nach Verlauf von 1—2 Stunden wird die Mischung bei mässiger Wärme vollständig getrocknet, darauf mit siedendem Benzol ausgezogen und filtrirt. Das Benzol wird abfiltrirt, bis nur eine geringe Menge eines schwach gefärbten Oeles übrig bleibt. Dieses wird mit siedendem Wasser behandelt und das Ganze im Wasserbade so lange digerirt, bis die letzten Spuren von Benzol verschwunden sind. Man filtrirt durch ein nasses Filter und dampft auf einen geringen Rückstand ein, aus welchem sich nach 24 Stunden das Guaranin farblos und rein abscheidet. (Chem. N. **26**. 97.)

7. Analytische Chemie.

C. Giannetti, Ueber die *Nachweisung von Jodkalium im Urine.* Vergleichung der verschiedenen Methoden auf ihre Empfindlichkeit. Mit Bromwasser und Schwefelkohlenstoff lassen sich noch 0,025 Mgrm. Jodkalium in 5 C.-C. Urin nachweisen. (Gazz. Chim. Ital. **2**. 253.)

J. Blodget Britton, Ueber die *Bestimmung des chemisch gebundenen Kohlenstoffes* im Stahl nach der colorimetrischen Methode. Ein Vortrag über die bekannte Methode von Eggertz, gehalten in dem Amer. Instit. of Mining Engin. (Chem. N. **26**. 139.)

W. G. Mixter beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung des *Schwefels in Kohlen und organischen Substanzen,* welches darin besteht, die zu untersuchenden Substanzen in einer begrenzten Sauerstoffmenge zu verbrennen. (Sill. Amer. Journ. [3] **4**. 90.)

J. Alfr. Wanklyn, Ueber einige Methoden zur *Analyse der Aether.* Die erste Methode, welche Vf. vorschlägt, beruht auf der Verseifung der Aether. 5 oder 10 Grm. des Aethers werden mit überschüssiger Barytlösung eingeschlossen und im Wasserbade bis zur vollständigen Zersetzung erhitzt. Das Product wird mit Wasser verdünnt und destillirt; vom Destillate bestimmt man sodann das absolute u. spec. Gewicht, woraus sich die Menge des entstandenen Alkohols berechnet. An Stelle des Baryts kann man auch kaustisches Kali in alkoholischer Lösung anwenden, doch muss man dann selbstverständlich die Alkoholmenge des letzteren kennen, um dieselbe in Rechnung zu bringen. Eine zweite Methode besteht darin, den Aether durch einen Ueberschuss von starker Jodwasserstoffsäure zu zersetzen; sie findet besonders Anwendung bei der Analyse der Fette, deren Glycerin bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure Isopropyljodür geben muss. (Chem. N. **26**. 134.)

8. Technische Chemie.

Lamy, Ueber das *Deacon'sche Verfahren der Chlorfabrication.* (Bull. Soc. d'Encour. [2] **19**. 435.)

Blanchard, Darstellung der *Phosphorsäure und verschiedener Phosphate* im Grossen. Vf. beschreibt ein industrielles Verfahren zur Verarbeitung des fossilen Kalkphosphates

aus dem Departement Lot, welches 52—80 p. c. dreibasischen phosphors. Kalk, ausserdem etwas kohlens. Kalk, phosphors. Eisenoxyd, Fluorcalcium und Calcium- und Aluminiumsilicate enthält. Die Producte, welche man erhält, sind zwei verschiedene, als Dünger zu verwerthende Superphosphate, von denen das eine 10—11, das andere 17—18 p. c. lösliche Phosphorsäure enthält, ferner conc. Phosphorsäure von 44—45 B., dreibasisches phosphorsaures Ammoniak zum Gebrauche in der Zuckerfabrication, gewöhnliches krystallisirtes phosphors. Natron und phosphors. Ammoniak mit 1 Aeq. Base für die Pharmacie. (Journ. Pharm. Chim. [4] **16.** 188; Bull. Soc. d'Encour. [2] **19.** 420.)

Edw. Riley, Ueber die *Fabrication von Eisen und Stahl.* Ein Vortrag, gehalten in der Chemischen Gesellschaft zu London. (Journ. Chim. Sec. [2] **10.** 533; C.-Bl. 1872. 427. 522.)

Hugo Tamm, Ueber die *Metallurgie des Mangans.* Das vom Vf. dargestellte *Gussmangan* bestand im rohen Zustande aus 96,90 Mangan, 1,05 Eisen, 0,10 Aluminium, 0,05 Calcium, 0,05 Phosphor, 0,05 Schwefel, 0,85 Silicium und 0,95 Kohlenstoff. Nach dem Raffiniren gewann man ein Metall von der Zusammensetzung 99,910 Mangan, 0,050 Eisen, 0,015 Silicium, 0,025 Kohlenstoff. (Chem. N. **26.** 111.)

E. Dumas, Ueber die *Affinage des spröden Goldes durch Chlor* in der Münze von London. (Vergl. die frühere Mittheilung von Miller über denselben Gegenstand, C.-Bl. 1870. 238.) Zur Reinigung von 5000 Kilogrm. Gold betragen die Kosten für die Darstellung des dazu nöthigen Chlors nicht mehr als 4—5 frs. Um 35—45 Kilogrm. Gold von allen nachtheiligen Beimengungen (Blei, Kupfer, Antimon, Arsen) und von Silber zu befreien, ist ein Chlorstrom von 3—5 Minuten Dauer hinreichend. Die flüchtigen Chloride entweichen, das Chlorsilber schmilzt und wird in dem Borax, mit dem das Metall bedeckt ist, wiedergefunden. Der Apparat in der Münze zu London ist in jedem Monate etwa 3 Tage lang im Gebrauche und hat bereits zur Affinage von 75000 Kilogrm. Gold gedient. (Bull. Soc. d'Encour. [2] **19.** 443.)

J. Baynes Thompson, Ueber *Feuervergoldung,* verglichen mit Wasservergoldung. (Chem. N. **26.** 137.)

S. Dana Hayes, Ueber die Geschichte der *Fabrication der Petroleumproducte.* (The Amer. Chimist **2.** 401.)

Ueber die Vertheilung einer Base zwischen mehreren Säuren bei der Auflösung,

von

BERTHELOT.

I. *Einbasische Säuren.* — Wenn man eine alkalische Base mit zwei Säuren — alle drei Körper in einer grossen Menge Wasser gelöst — zusammenbringt, so entsteht die Frage, welches der wahre Zustand der Verbindung innerhalb der Lösung ist. Vf. hat die Erörterung dieser Frage bereits nach zwei verschiedenen Methoden unternommen, von denen sich die eine auf die Vertheilung eines Körpers zwischen zwei Lösungsmitteln (C.-Bl. 1872. 569), die andere auf die Messung der bei der Reaction von einer Säure auf das Salz einer anderen Säure entstehenden Wärme gründet. Die nach beiden Methoden erhaltenen Resultate stimmen unter sich überein und scheinen darzuthun, dass die innerhalb solcher Lösungen vorgehenden Reactionen dieselben sind wie die zwischen den entsprechenden wasserfreien Körpern bei derselben Temperatur stattfindenden (abgesehen von den durch das Wasser hervorgerufenen nachfolgenden Einwirkungen).

Der einfachste Fall, den man der Betrachtung unterziehen kann, ist die Reaction zwischen zwei einbasischen Säuren, d. h. zwischen solchen, die bei Gegenwart von Wasser mit einer alkalischen Base nur ein Salz bilden können: Die Säure, welche in diesem Falle durch Zersetzung des antagonistischen neutralen Salzes Wärme entwickeln kann, wird dann diejenige sein, welche mit der Base verbunden bleibt.

Salpetersäure und Essigsäure gegen Natron zu gleichen Aequivalenten:

$C_4H_3NaO_4$ (1 Aeq. = 2 Lit.) + NO_6H (1 Aeq. = 2 Lit.) . . . +0,45 Cal.
NO_6Na (1 Aeq. = 2 Lit.) + $C_4H_4O_4$ (1 Aeq. = 2 Lit.) . . . —0,06 Cal. } +0,51—N—N_1.*

Die Salpetersäure entwickelt also bei der Einwirkung auf Natron +0,51 Cal. mehr als Essigsäure, und andererseits giebt sie bei der Einwirkung auf essigsaures Natron +0,46 Cal., eine Zahl, welche von der vorhergehenden nicht sehr abweicht und welche Differenz wahrscheinlich nur von der grösseren Verdünnung des Nitrates herrührt. Essigsäure und salpeters. Natron dagegen geben einen thermischen Effect, welcher sich nicht von demjenigen, der durch blosse Verdünnung erzeugt wird (—0,09), unterscheiden lässt. Hieraus folgt, dass die Salpetersäure aus gelösten Acetaten die Essigsäure ganz oder fast ganz verdrängt. Nun würde die Wärmeentwicklung in gleicher Weise auch bei Abwesenheit von Wasser eintreten, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt:

NO_6H + Wasser (Hess, Thomsen)	+ 7,6	$C_4H_4O_4$ + Wasser (Berthelot)	+ 0,4
Ihre Einwirk. auf gelöst. NaO (Berthel.)	+13,7	Ihre Einwirkung auf gelöstes NaO	+13,3
Trennung des NO_6Na**	+ 4,6	Trennung des $C_4H_3NaO_4$	— 3,8
	+25,9		+ 9,9

Die Deplacirung von $C_4H_4O_4$ durch NO_6H entwickelt also bei Abwesenheit von Wasser +16,0. Die Entstehung des wasserhaltigen Natronacetats $C_4H_3NaO_4$ + 6 HO kann, wenn man die Existenz dieses Salzes in den Lösungen annimmt, das Zeichen der bei den wasserfreien Körpern stattfindenden Reaction nicht ändern, denn es wird dabei nur +8,40 Cal. entwickelt. Uebrigens existirt kein Fall, welcher auf die Intervention hydratischer Salze bei der wechselseitigen Verdrängung der Säuren hinwiese.

Salzsäure und Essigsäure gegen Natron. — Die Rechnung zeigt, dass die Reaction der Salzsäure auf Natronacetat Wärme entwickeln muss und zwar sowohl bei trocknen Körpern als auch bei Lösungen, denn bei Gegenwart einer grossen Menge Wasser entwickelt Salzsäure +0,46 Cal. mehr als Essigsäure bei der Verbindung mit Natron. Bei den wasserfreien Körpern ist die Differenz noch grösser:

HCl + Wasser (Berthelot und Louguinine)	+17,4
Ihre Vereinigung mit NaO (Berthelot)	+13,7
Trennung von wasserfreiem NaCl***	+ 1,1
	+32,2

Diese Zahl ist grösser als +9,9 und es würde sich noch eine grössere Zahl ergeben, wenn man die Reaction auf flüssige Salzsäure bezöge, was wohl geschehen muss, um die Zustände der Essigsäure und Salzsäure vergleichbar zu machen. Denn bei der Verflüssigung würden sich 6000—8000 Cal. entwickeln, wodurch die Entstehung des Chlornatriums ungefähr auf dieselbe Ziffer käme, wie die des salpeters. Natrons. — Die Salzsäure verdrängt also bei gewöhnlicher Temperatur in allen Fällen die Essigsäure aus ihrer Verbindung mit Natron, was auch durch das Experiment bestätigt wird.

$C_4H_3NaO_4$ (1 Aeq. = 2 Lit.) + HCl (1 Aeq. = 2 Lit.) . . . +0,46
NaCl (1 Aeq. = 2 Lit.) + $C_4H_4O_4$ (1 Aeq. = 2 Lit.) . . . +0,00 } +0,46 = N — N_1.

Die bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf gelöstes essigsaures Natron entwickelte Wärmemenge ist also gleich der Differenz der Wärmemengen bei der Neutralisirung der beiden Säuren durch Natron, während bei der Einwirkung von Essigsäure auf Chlornatrium kein wahrnehmbarer thermischer Effect beobachtet wird.

II. *Mehrbasische Säuren.* — In diesem Falle sind die Wirkungen complicirter, weil diese Säuren mit derselben Base mehrere Salze bilden können, welche in wässrigen Lösungen im Allgemeinen beständig sind, mitunter aber auch theil-

---

* Vergl. C.-Bl. 1872. 66.

** Nach Berthelot's Untersuchungen giebt:

NO_6Na: 1 Thl. + 50 Thle. Wasser	—4,66
1 Thl. + 25 Thle. Wasser	—4,48
$C_4H_3NaO_4$: 1 Thl. + 50 Thle. Wasser	+3,83
$C_4H_3NaO_4$ + 6 HO: 1 Thl. + 50 Thl. Wasser	—4,58
1 Thl. + 25 Thle. Wasser	—4,56

Hieraus folgt

$C_4H_3NaO_4$ + 6 HO = $C_4H_3NaO_4$, 6 HO entwickelt . . . +8,40

*** Nach Berthelot ist:

NaCl: 1 Thl. + 50 Thle. Wasser	—1,08
1 Thl. + 25 Thle. Wasser	—1,00

Werthe, welche mit den von Rudberg, Chodnew und Graham übereinstimmen.

weise Zersetzung erleiden (s. die früheren Arbeiten des Vf's.). Wenn man eine zweibasische Säure gegen eine einbasische wirken lässt, so können die Resultate sehr verschieden sein: Bald wird die zweibasische Säure nach Aequivalenten von der einbasischen Säure verdrängt (Salpeters. und Carbonate), und hierbei findet Wärmeentwickelung statt; bald ist es umgekehrt die zweibasische Säure, welche die einbasische ganz und gar unter Wärmeentwickelung (Schwefels. und Acetate) oder unter Wärmeabsorption (Weins. und Acetate) verdrängt; bald endlich findet Theilung der Base zwischen den beiden Säuren je nach den relativen Mengen derselben statt, wobei je nach den Umständen eine Wärmeentwickelung oder eine Wärmeabsorption eintreten kann. Alle diese Erscheinungen, welche scheinbar unter einander in Widerspruch stehen, erklären sich durch die Bildung von sauren Salzen und durch die Wärmeentwickelung, welche statthat, wenn die Reaction bei Abwesenheit von Wasser erfolgt.

Folgende Versuche klären das Verhalten der kohlensauren Salze gegen Säuren auf, wenn so viel Wasser zugegen ist, dass die sämmtliche Kohlensäure gelöst darin bleiben kann. In allen Fällen tritt entweder vollständige oder nahezu vollständige Zersetzung des Carbonats ein.

Salpetersäure gegen Carbonate.

CO_3Na (1 Aeq. = 18 Lit.) + NO_6H (1 Aeq. = 2 Lit.) . . . . +3,41

Nun ist $N-N_1$=13,7—10,2=+3,5; also verdrängt die Salpetersäure die Kohlensäure vollständig, ohne dass ein Dicarbonat in der Lösung entsteht.

Essigsäure gegen Carbonate.

CO_3Na (1 Aeq. = 18 Lit.) + $C_4H_4O_4$ (1 Aeq. = 2 Lit.) 3,14

Nun ist $N-N_1$=13,3—10,2=+3,1; also findet auch hier vollständige Zersetzung statt ohne Entstehung eines Dicarbonats.

Schwefelsäure gegen Carbonate.

CO_3Na (1 Aeq. = 18 Lit.) + SO_4H (1 Aeq. = 2 Lit.) . . . . +5,52

$N-N_1$ = 15,87 — 10,20 = +5,67.

Weinsäure gegen Carbonate.

C_2O_6NaH (1 Aeq. = 18 Lit.) + $\frac{1}{2}C_8H_6O_{12}$ (1 Aeq. = 2 Lit.) . . . . +1,61

$N-N_1$ = +1,7.

Es ergiebt sich hieraus, dass vollständige Zersetzung von aufgelösten Carbonaten unter Wärmeentwicklung durch Salpetersäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Weinsäure statthat, d. h. dass die Reaction innerhalb einer verdünnten Lösung ebenso verläuft wie bei Abwesenheit von Wasser

Folgende Zusammenstellung ergiebt das Verhalten der wasserfreien Körper nach Bestimmungen des Verfassers.

CO_2 + Wasser (gelöst)	+ 2, 8	. . . .	+ 2, 8
CO_2 gelöst + NaO gelöst	+10,25	CO_2 gelöst + KO gelöst	+10, 1
2 CO_2 gelöst + NaO gelöst	+11, 1	2CO_2 gelöst + KO gelöst	+11, 0
Auflösung von CO_3Na	+ 2,77	Auflösung von CO_3K	+ 3,27
Auflösung von CO_3Na,10HO	— 7,41	Auflösung von CO_3K,1$^1/_2$HO	— 0,12
Auflösung von C_2O_6NaH	— 4,27	Auflösung von C_2O_6KH	— 5,32
NO_6H + Wasser (Hess, Thomsen)	+ 7, 6	. . . .	+ 7, 6
Verbindung + NaO gelöst (1 Aeq.=2 L.)	+13,72	Verbindung + KO gelöst	+13,83
Auflösung von NO_6Na	— 4,66	Auflösung von NO_6K	— 8,29
HCl + Wasser (Auflösung)	+17,43	. . . .	+17,43
Verbindung + NaO gelöst	+13,69	Verbindung + KO gelöst	+13,59
Auflösung NaCl	— 1,08	Auflösung von KCl	— 4,19

$C_4H_4O_4$ + Wasser	+ 0,39
Verbindung + NaO gelöst	+13,30
Auflösung von $C_4H_3NaO_4$	+ 3,83
Auflösung von $C_4H_3NaO_4$,6HO	— 4,58

SO_4 + Wasser (Thomsen)	+ 8,54	. . . .	+ 8,54
SO_4H gelöst + NaO gelöst	+15,87	SO_4H gelöst + KO gelöst	+15,71
2 SO_4H gelöst + NaO gelöst	— 1,05	2 SO_4H gelöst + KO gelöst	— 1,04
Auflösung von SO_4Na	+ 0,38	Auflösung von SO_4K	— 3,02
Auflösung von SO_4Na,10HO	— 9,05		
Auflösung von S_2O_8NaH	— 0,76	Auflösung von S_2O_8KH	— 3,27

$C_4H_2O_8$ + Wasser	— 2,29	$C_8H_6O_{12}$ + Wasser	— 3,45
$C_4H_7O_8, 4HO$ + Wasser	— 8,49	$C_8H_6O_{12}$ gelöst + 2 NaO gelöst	+25,88
$C_4H_2O_8$ gelöst + 2 NaO gelöst	+28,64	„ + NaO gelöst	+12,95
„ + NaO gelöst	+13,88	$C_8H_4Na_2O_{12}$ + Wasser	— 1,12
Auflösung von $C_4Na_2O_8$	— 4,30	$C_8H_4Na_2O_{12}, 4HO$ + Wasser	— 5,88
„ „ C_4HNaO_8 (1 + 200 Was.)	— 5,55	$C_8H_5NaO_{12}$ (1 + 125 Thle. Wasser)	— 5,66
„ „ $C_4HNaO_8, 2HO$	— 9,53	$C_8H_5NaO_{12}, 2HO$ (1 + 100 Thle. Wasser)	— 8,54

Salpetersäure gegen die beiden Natroncarbonate bei Abwesenheit von Wasser:

$$NO_6H + CO_3Na = NO_6Na + CO_2 + HO \text{ entwickelt } \dots\dots + 15{,}7$$
$$NO_6H + C_2O_6NaH = NO_6Na + C_2O_4 + H_2O_2 \text{ entwickelt } \dots + 4{,}9.$$

Dieselbe Säure entwickelt mit den beiden Kalicarbonaten +19,7 und +7,4. Alle diese Reactionen sind zugleich total und exothermisch, welches auch der Zustand der reagirenden Körper sein mag. Die Wärmeentwicklung bei Abwesenheit von Wasser ist um so charakteristischer, als die obigen Zahlen die theoretischen nicht erreichen, in Folge zweier endothermischen Reactionen. Diese sind: 1. die Umwandlung des physikalischen Zustandes der gasförmig ausgetriebenen Kohlensäure, welche nicht vergleichbar ist mit dem flüssigen Zustande der Salpetersäure; 2. die Aenderung der chemischen Constitution der Kohlensäure, welche ein Anhydrid ist, während die Salpetersäure als Monohydrat auftritt. Jene physikalische Aenderung ist von einer Wärmeabsorption begleitet, welche man auf +5,6 für C_2O_4 veranschlagen kann und dieser Werth muss den obigen für die wasserfreien Carbonate erhaltenen Zahlen hinzu addirt werden, wenn man die Reaction auf flüssige Kohlensäure beziehen will. Was die Aenderung der chemischen Constitution anbelangt, so hat man, wenn man die Resultate vergleichbar machen will, zwei Reactionen an Stelle einer einzigen zu setzen. Die erste besteht in der Umwandlung des Anhydrids in den Salztypus (Säurehydrat), und die zweite in der Substitution der Base für Wasser:

$$\begin{cases} C_2O_4 + H_2O_2 = C_2O_6H_2 \text{ entwickelt } 2\eta \\ C_2O_6H + 2(KO,HO) = C_2O_6K_2. \end{cases}$$

Die Wärmeentwicklung bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die trocknen Natroncarbonate ist daher in Wahrheit:

$$15{,}7 + 2{,}8 + \eta \text{ und } 4{,}9 + 5{,}6 + 2\eta.$$

Schwefelsäure gegen die wasserfreien Natroncarbonate:

$$SO_4H + CO_3Na = SO_4Na + CO_2 + HO \text{ entwickelt } \dots\dots + 13{,}8$$
$$SO_4H + C_2O_6NaH = SO_4Na + C_2O_4 + H_2O_2 \text{ entwickelt } \dots + 3{,}0.$$

Aber die Reaction des Natrondisulphats auf das Natrondicarbonat:

$$S_2O_8NaH + C_2O_6NaH = 2\,SO_4Na + C_2O_4 + H_2O_2 \text{ absorbirt } \dots - 5{,}6,$$

eine Quantität, welche ganz auf die Verflüchtigung der Kohlensäure zurückgeführt werden kann; sie würde sich in Wärmeentwicklung von $+2\eta$ umwandeln, wenn man der Deshydratation der Kohlensäure Rechnung trüge. Hier kann man immer noch annehmen, dass die Reactionen zwischen den gelösten und trocknen Körpern im Principe exothermisch sind.

Essigsäure gegen wasserfreies Natroncarbonat:

$$C_4H_4O_4 + CO_3Na = C_4H_3NaO_4 + CO_2 + HO \text{ würde entwickeln } \dots\dots - 0{,}3.$$

Aber diese Zahl ändert sich in eine Entwicklung von +2,5, wenn man die Reaction auf flüssige Kohlensäure bezieht. — Für das Dicarbonat hat man:

$$C_4H_4O_4 + C_2O_6NaH = C_4H_3NaO_4 + C_2O_4 + H_2O_2 \dots\dots - 11{,}1.$$

In der That zeigt der Versuch, dass die Reaction unter einer grossen Absorption von Wärme von Statten geht. Dieselbe übersteigt ungefähr um 5,3 diejenige Menge, welche man auf die Verflüchtigung der Kohlensäure rechnen kann. Der Ueberschuss muss der chemischen Trennung (2η) zugeschrieben werden, welche bei der Deshydratation der Kohlensäure stattfindet.

Trockne Weinsäure gegen die wasserfreien Natroncarbonate:

$$C_8H_6O_{12} + 2\,CO_3Na = C_8H_4Na_2O_{12} + C_2O_4 + H_2O_2 \dots\dots + 7{,}8$$
$$C_8H_6O_{12} + 2\,C_2O_6NaH = C_8H_4Na_2O_{12} + 2\,C_2O_4 + 2\,H_2O_2 \dots\dots - 13{,}8.$$

Diese Resultate führen zu ähnlichen Erwägungen.

Schwefelsäure gegen Acetate; bei Gegenwart von Wasser:

$$\left.\begin{array}{l} C_4H_3NaO_4 \text{ (1 Aeq. = 2 Lit.)} + SO_4H \text{ (1 Aeq. = 2 Lit.)} + 2{,}38 \\ C_4H_4O_4 \quad \text{(1 Aeq. = 2 Lit.)} + SO_4Na \text{ (1 Aeq. = 2 Lit.)} - 0{,}12 \end{array}\right\} N - N_1 = 2{,}50.$$

Der directe Versuch hat ergeben 15,87 — 13,30 = 2,57.

Es findet sonach totale Zersetzung statt, weil die Reaction der Essigsäure auf das Natronsulphat kaum eine andere Wirkung hervorbringt als blosse Verdünnung (—0,07). — Für wasserfreie Körper:

$C_4H_3NaO_4 + SO_4H = SO_4Na + C_4H_4O_4$ entwickelt . . . . +14,1,

eine zu beträchtliche Differenz, um durch die Wärmemenge (+8,6) erklärt werden zu können, welche die Entstehung eines sauren Salzes zur Folge haben würde.

Weinsäure gegen Acetate; bei Gegenwart von Wasser:

$$\left.\begin{matrix} C_8H_6O_{12} \ (1\ \text{Aeq.} = 4\ \text{Lit.}) + 2\,C_4H_3NaO_4\ (1\ \text{Aeq.} = 2\ \text{Lit.})\ -0{,}50 \\ C_8H_4Na_2O_{12}\ (1\ \text{Aeq.} = 4\ \text{Lit.}) + 2\,C_4H_4O_4\ (1\ \text{Aeq.} = 2\ \text{Lit.})\ +0{,}14 \end{matrix}\right\} N - N_1 = 0{,}64.$$

Diese Zahlen deuten auf eine fast vollständige Deplacirung der Essigsäure durch die Weinsäure hin, und was das Bemerkenswertheste ist, diese Deplacirung ist von einer Wärmeabsorption begleitet. Denn gelöste Essigsäure entwickelt mehr Wärme als Weinsäure bei der Verbindung mit Natron (13,30 anstatt 12,94). Diese Schlussfolgerung wird nicht in Zweifel gezogen werden können, da sie auch nach der vom Vf. früher angewandten Methode der Vertheilung eines Salzes zwischen zwei Lösungsmitteln eine vollständige Deplacirung ergab. Dieselbe erklärt sich durch die für die wasserfreien Körper berechneten Werthe.

$C_8H_6O_{12} + 2\,C_4H_3NaO_4 = C_8H_4Na_2O_{12} + 2\,C_4H_4O_4$ entwickelt . . . . +8,4.

Die Deplacirung ist daher in der That exothermisch.

Das Resultat dieser ganzen Untersuchungsreihe besteht darin, dass die Verdrängung einer Säure durch eine andere entweder vollständig oder fast vollständig ist und zwar sowohl für trockene Körper als auch in Lösungen. Alle diejenigen Versuche, bei denen der physikalische und chemische Zustand der auf einander einwirkenden Körper vergleichbar ist, zeigen, dass bei der Reaction der trockenen Körper auf einander Wärme entwickelt wird und dass davon die Reaction der Körper in Lösungen abhängt, welche letztere übrigens je nach den Umständen exothermisch oder endothermisch sein kann. (C. r. 75. 435 u. 480.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Haltbarkeit verdünnter Blausäure, von Petit. Wässrige Blausäure in zehnfacher Verdünnung zersetzt sich sehr rasch, während sich eine tausendfach verdünnte Säure im freien oder gebundenen Zustande noch nach 6 Mon. fast ganz unverändert erhalten hat. Verdünnt man eine zehnfach verdünnte Säure, welche bereits beginnende Zersetzung erlitten hat, auf das tausendfache, so hört die Zersetzung auf. Ammoniak scheint diese Zersetzung nicht zu veranlassen. (Bull. Soc. Chim. [N. S.] 17. 1.)

Gautier bemerkt dagegen, dass in Folge seiner Untersuchungen über sehr conc. *Blausäure Ammoniak* die Zersetzung beschleunigt. (Bull. Soc. Chim. [N. S.) 17. 2.)

Verhalten des Jodoforms gegen Phosphor, von Gautier. Bei dieser Reaction entsteht ein orangegelber Körper, der in fast allen Lösungsmitteln unlöslich ist und mit siedendem Wasser einen anderen, heller gefärbten Körper und die Zersetzungsproducte des Phosphortrijodids giebt. Der neue Körper ist vielleicht die der Cyansäure entsprechende Phosphorverbindung. Auf Chloroform reagirt Phosphor selbst bei 200° nicht. (Bull. Soc. Chim. [N. S.] 17. 3.)

Ueber die volumetrische Bestimmung des Zinks, von A. Henninger. Um bei der bekannten Methode der Bestimmung des Zinks durch Schwefelnatrium den Endpunkt der Reaction genau zu finden, bedient sich Vf. des mit einem Bleiweissüberzuge versehenen Visitenkartenpapieres, über welches er in dem betr. Augenblicke einen Tropfen der Flüssigkeit hinweglaufen lässt. So lange noch überschüssiges Zink vorhanden ist, bleibt das Papier vollständig weiss; sobald aber das Schwefelnatrium im Ueberschusse ist, entsteht auf dem Papiere ein bräunlicher Fleck. (Bull. Soc. Chim. [N. S.] 17. 112.)

Umwandlung des Jodsiliciums, von C. Friedel. Das Jodsilicium, SiJ_4, wird durch Aether bei 100° in Kieselsäureäther umgewandelt nach $SiJ_4 + 4(C_2H_5)_2O = 4C_2H_5J + Si(OC_2H_5)_4$, während durch Alkohol diese Reaction bekanntlich nicht gelingt. (Ber. Chem. Ges. 5. 327.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 43. **Chemisches Central-Blatt.** 23. October 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist $7\frac{1}{3}$ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Dove, Ueber die *Stürme der gemässigten Zone.* (Berl. Monatsber. 1872. 370.)

Groshans, Ueber die *Natur der Elemente.* Fortsetzung. (Ber. Chem. Ges. **5**. 689.)

Ch. Th. Kingzett, Gedanken über die *Constitution der Materie.* (Chem. N. **26**. 138.)

John William Draper, Untersuchungen über die *Actino-Chemie.* 1. Abhandlung: Ueber die *Vertheilung der Wärme im Spectrum.* (Phil. Magaz. [4] **44**. 104; Sill. Amer. Journ. [3] **4**. 161.)

A. de la Rive, Einige Beobachtungen in Bezug auf die Untersuchungen von G. Wiedemann und Rühlmann über den *Durchgang der Elektricität durch Gase.* Vergl. C.-Bl. 1872. 241. 353. (Arch. sc. Phys. Nat. **44**. 305.)

F. Lucas u. **A. Cazin**, Experimental-Untersuchungen über die *Dauer des elektrischen Funkens.* (Ann. Chim. Phys. [4] **26**. 477.)

Riess, Ueber die Bestimmung der *Entladungsdauer der Leydener Batterie.* (Berl. Monatsber. 1872. 341.)

Dove, Ueber die *mittlere u. absolute Veränderlichkeit der Temperatur der Atmosphäre.* (Berl. Monatsber. 1872. 367.)

Berthelot, Bemerkung über das *Favre'sche Quecksilbercalorimeter.* (Ann. Chim. Phys. [4] **26**. 529.)

3. Anorganische Chemie.

Rud. Weber, Ueber *Salpetersäureanhydrid* und ein *neues Hydrat der Salpetersäure.* Das Anhydrid der Salpetersäure erhält man ohne erhebliche Schwierigkeiten, und zwar mittels eines sehr einfachen Apparates in ansehnlichen Mengen folgendermassen: Durch wiederholte Destillation eines Gemisches von starker Salpetersäure mit conc. engl. Schwefelsäure wird zunächst eine möglichst conc. Salpeters. bereitet und die darin enthaltene salpetrige Säure durch gelindes Erwärmen und Einleiten trockner Luft möglichst beseitigt. Diese Säure wird in ein durch Eis oder recht kaltes Wasser gekühltes Becherglas gebracht und sehr vorsichtig unter Umrühren mit trockner Phosphorsäure nach und nach vermischt. Man muss hierbei vor allen Dingen beachten, dass die Temperatur möglichst wenig steigt. Als beendigt ist der Process anzusehen, wenn beim Zusatze von Phosphorsäure keine erhebliche Erwärmung mehr erfolgt, und in der dickflüssig gewordenen Masse Anhydrid sich unverändert erhält. Der syrupdicke Inhalt des Becherglases wird dann in eine tubulirte, völlig trockne Retorte gebracht und ein möglichst eng an den Retortenhals anschliessender Kolben vorgelegt. Dann wird bei möglichst gelinder Wärme der flüchtigste Inhalt der Retorte abdestillirt, wobei die Vorlage nur mit kaltem Wasser, nicht mit Frostmischungen gekühlt wird. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, als die flüchtigsten, zu ölartigen Tröpfchen sich condensirenden Stoffe übergehen; die zuletzt überdestillirenden Producte bestehen vorwiegend aus hydratischer Säure. Das Destillat giesst man in ein enges Reagirglas, wobei es sich in zwei Schichten trennt. Man decantirt die obere, tief orangeroth ge-

färbte Flüssigkeit. Sie besteht vorzugsweise aus Salpetersäure-Anhydrid, enthält etwas Hydrat und ausserdem eine Verbindung von salpetriger Säure mit Anhydrid, welche, wie Vf. vermuthet, reicher an Anhydrid ist als die Untersalpetersäure. Die Flüssigkeit wird zunächst mit Eiswasser erkaltet. Sie trübt sich dann und es sondert sich aus ihr eine geringe Menge einer heller gefärbten Flüssigkeit ab, von welcher sie durch nochmaliges Decantiren getrennt wird. Diese Flüssigkeit wird nun in ein dünnwandiges enges Stöpselrohr gegossen und mittels Eis oder einer Frostmischung erkaltet. Es überkleidet sich dann die innere Wand des Rohres mit einer festen Kruste, es entstehen gut ausgebildete, durchsichtige, zuweilen 5—6 Mmtr. lange prismatische, gelblich gefärbte Krystalle, welche von einer tief orangerothen Mutterlauge umgeben sind. Die Krystalle sind das Anhydrid; die sie umgebende Mutterlauge ist eine sehr flüchtige, salpetrige Säure und Anhydrid enthaltende Flüssigkeit. Sie entsteht in um so grösserer Menge, je mehr salpetrige Säure sich bei den Misch- und Destillationsprocessen entwickelt. Die Krystallmasse wird bei möglichst gelinder Wärme wieder eingeschmolzen, die entstandene Flüssigkeit abgekühlt und von der wieder entstandenen Krystallmasse die abgesonderte Mutterlauge abgegossen. Die krystallisirte Masse ist bei niederer Temperatur hart, trocken, lässt sich zerbröckeln und adhärirt wenig an der Gefässwand. Bei 15—20° C. ist sie mehr oder weniger gelb gefärbt, in der Kältemischung erscheint sie fast farblos. Sie verflüchtigt sich äusserst leicht u. aus ihren Dämpfen bilden sich an den kälteren Theilen des Rohres oft schön ausgebildete, klare prismatische Krystalle. Diese Substanz ist leicht zersetzbar; bei einer Temperatur von etwa 10° C. Luftwärme lässt sie sich ohne eine erhebliche Aenderung mehrere Tage aufbewahren. Vf. hat sie für diesen Zweck in ein langes, enges, mit Glasstöpseln versehenes Rohr gebracht und dieses in ein verstöpseltes Gefäss gestellt, in welches etwas Schwefels. gegossen worden. Der Stöpsel des das Anhydrid einschliessenden Glases wurde nur lose aufgesetzt und mit einem Platindrahte derart befestigt, dass er genügend gelüftet, aber nicht abgeworfen werden konnte. Der Schmelzpunkt des auf diese Weise dargestellten Anhydrids liegt gleichfalls bei etwa 30°. Wenn es vollständig geschmolzen worden, so erhält es sich, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, während längerer Zeit flüssig; die Krystallisation findet, wie in unzählig anderen Fällen, leichter statt, wenn in der geschmolzenen Masse Krystalle verblieben, oder wenn sie mit einem frisch abgebrochenen Glassplitter berührt wird. Das geschmolzene Anhydrid hat eine weit dunklere Farbe als das feste; es exhalirt braune Dämpfe und ist, wenn es geschmolzen worden, in dauernder Zersetzung begriffen. Sein Siedepunkt lässt sich nicht mit Schärfe bestimmen, weil es unter Zersetzung siedet. Schon beim Erwärmen um einige Grade über den Schmelzpunkt entweichen daraus dampfförmige Zersetzungsproducte. Es verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur leicht, u. wie schon bemerkt, erstarren seine Dämpfe zu schön ausgebildeten Krystallen. Die Dichte des festen Hydrates nähert sich dem Werthe 1,64. Dies ist nämlich die Dichte des weiter unten beschriebenen neuen Subhydrates der Salpeters., in welchem die Krystalle untersinken. Das geschmolzene Anhydrid ist leichter und schwimmt auf einer später beschriebenen Flüssigkeit von der Dichte 1,636. Die Ermittelung der Dichte des geschmolzenen Anhydrids durch directe Wägung desselben in einem geschlossenen Tarirgläschen glückte wegen der sich entwickelnden dampfförmigen Zersetzungsproducte nicht. — Vf. beschreibt hierauf das Verhalten des Anhydrids zu einfachen und zusammengesetzten Körpern. Im Allgemeinen folgt daraus, dass die gegen das concentrirteste Salpetersäurehydrat passiv sich verhaltenden Metalle (Eisen, Kupfer, Blei, Zinn etc.) auch von dem Anhydrid nicht angegriffen werden. Ausser diesen Metallen wirken auf das Anhydrid gar nicht oder nur wenig Thallium und Magnesium ein, welche Metalle in der monohydratischen Säure sich leicht auflösen. Auf manche organische Verbindungen wirkt das Anhydrid mit äusserst grosser Heftigkeit, und es ist wohl zu erwarten, dass sich mittels desselben in vielen Fällen höhere Nitroverbindungen als durch hydratische Säure werden erzielen lassen.

Ein *neues Hydrat der Salpetersäure* stellt man mittels des Anhydrids folgendermassen dar: In ein dünnwandiges, mit sorgfältig eingeschliffenem Stöpsel versehenes röhrenförmiges Glas wird Anhydrid, welches bei möglichst gelinder Wärme geschmolzen worden, gebracht; es wird zu demselben concentrirtestes, möglichst farbloses Salpetersäurehydrat so lange hinzugefügt, bis das auf der Oberfläche schwimmende Anhydrid verschwunden u. ein geringer Ueberschuss von Hydrat vorhanden ist. Hierauf wird das Gemisch auf 5 bis 10° C. abgekühlt. Nach einiger Zeit beginnt die Krystallisation des Hydrates. Wenn die Menge der Krystalle nicht mehr zunimmt, so hebt man das Glas aus der Kältemischung, wendet es um und bringt es dann möglichst schnell wieder, den Stöpsel nach unten, in schräger Lage in die Kältemischung. Wenn die Mutterlauge von den Krystallen abgeflossen ist, wird das Glas aus der Kältemischung gehoben und der Stöpsel für einen Moment abgezogen. Wegen der leichten Schmelzbarkeit der Metalle muss die Operation rasch erfolgen. Um das krystallisirte Hydrat möglichst rein darzustellen, lässt man es schmelzen und wiederholt den eben beschriebenen Process. Die Analyse ergab für die Krystalle die Formel $2NO_5 + 1HO$. Vf. schlägt dafür die Bezeichnung *Salpetersäuresubhydrat* vor. Die Eigenschaften desselben sind folgende: Es ist bei gewöhnlicher Tempe-

ratur flüssig, aber weniger liquide als das erste Hydrat. Vf. konnte es bis jetzt nur, wie die gewöhnliche starke Salpetersäure, gelb gefärbt erhalten. An der Luft raucht es und erhitzt sich stark beim Vermischen mit Wasser. Wird es in einer Retorte gelinde erwärmt, so dunstet daraus neben hydratischer Säure Anhydrid ab; die dabei übergehende Flüssigkeit besteht aus zwei getrennten Schichten, wie das Destillat, welches beim Erwärmen des Gemisches von Salpetersäure mit Phosphorsäureanhydrid entsteht. Die obere Schicht enthält wieder das Anhydrid. Es ist demnach nicht unzersetzt flüchtig, verhält sich ähnlich wie das Schwefelsäuresubhydrat. Sein Siedepunkt lässt sich daher nicht mit Sicherheit ermitteln. Es wird bei etwa —5° fest, krystallisirt dann. Seine Dichte beträgt bei 18° C. 1,642. Es ist dichter als das Anhydrid, dichter als irgend eine bis jetzt dargestellte Verbindung von Salpetersäure und Wasser. Bei der Lufttemperatur (15—20° C.) zersetzt es sich langsam und verhält sich in dieser Beziehung wie Anhydrid. Sehr bedenklich ist es, dasselbe in fest verschlossenen oder gar in zugeschmolzenen Röhren aufzubewahren; Vf. kann hiervor nur dringend warnen, denn ihm explodirte ein Rohr unten den Händen, in welchem eine Quantität von mehreren Grammen dieser Flüssigkeit einige Tage vorher eingeschmolzen worden war. Gegen explodirbare Körper verhält es sich im Wesentlichen wie das Anhydrid. (Poggend. Annal. **147**. 113.)

4. Organische Chemie.

Ant. Pfeiffer, Einige Bemerkungen über den *Isobutylaldehyd.* Derselbe wurde durch Oxydation von Isobutylalkohol mit reiner Chromsäure in Lösung erhalten. Er zeigte den constanten Siedepunkt 61°. Dampfdichte 34,9 (ber. 36). Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von nicht unangenehmem, stechendem Geruche. Mit Ammoniak geht er eine schwer krystallisirbare Verbindung ein; mit Kalilauge erhitzt, scheint er sich zu polymerisiren; es entsteht auf diese Weise eine gelbe Flüssigkeit von eigenthümlichem aromatischen Geruche, welche jedoch leider keinen constanten Siedepunkt zeigte; der grössere Theil destillirt zwischen 145—155°. Durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff ist es nicht gelungen, obgleich die verschiedenartigsten Versuche angestellt wurden, ein krystallinisches Product zu erhalten; stets wurde in diesem Falle ein Oel gefällt, welches einen stark haftenden, höchst unangenehmen Zwiebelgeruch besitzt. Dasselbe geht mit Wasserdämpfen über, ist vom Wasser schwer zu befreien und konnte deshalb nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden. — *Isobutyraldin* wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässrige Lösung von Aldehydammoniak dargestellt. Es bildete sich beim Versuche eine amorphe Masse, welche nur allmälig und mit grosser Mühe zur Krystallisation zu bringen ist. Durch wiederholtes Aufnehmen in Aether und langsames Verdunsten gelang es jedoch schliesslich, gut ausgebildete, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Krystalle zu erhalten. Die Analyse führte zu der von der Theorie angezeigten Formel $C_{12}H_{25}NS_2$. Durch Quecksilberchlorid wird aus dem Isobutyraldin eine Quecksilberverbindung gefällt. Der Niederschlag ist in Wasser nur wenig löslich, mit blossem Auge betrachtet, erscheint er amorph, unter dem Mikroskope zeigt er jedoch ein krystallinisches Gefüge. — *Carboisobutyraldin.* Man erhält diese Verbindung durch Schütteln des Aldehyds mit Schwefelkohlenstoff, unter Zusatz von conc. Ammoniak. Sie bildet farblose Prismen, welche sich in Alkohol und Aether leicht lösen, in Wasser dagegen unlöslich sind, so dass sie durch Waschen mit Wasser von stets mitgebildetem Rhodanammonium ohne Schwierigkeit getrennt werden konnten. Der Schmelzpunkt liegt bei 91°. Die Analyse constatirte die Zusammensetzung: $C_9H_{18}N_2S_2$. Bei einem Versuche nach der Strecker'schen Methode mittels Blausäure u. Chlorwasserstoffsäure die Ammoniakverbindung des Isobutylaldehyds in eine Amidosäure überzuführen, wurde ein Product erhalten, welches beim Eindampfen als amorphe Haut zurückblieb, durch wiederholtes Aufnehmen mit wässrigem Alkohol und langsames Verdunsten jedoch in eine krystallinische Masse übergeführt wurde, die sich in Wasser leicht löste, in absolutem Alkohol und Aether unlöslich war und alle Eigenschaften der Amidosäuren zeigte. Es scheint diese Säure identisch mit der von Clark und Fittig (C.-Bl. 1866. 916) aus Bromvaleriansäure dargestellten *Amidovaleriansäure* zu sein. (Ber. Chem. Ges. **5**. 699.)

G. Schultz, Ueber *Diphenyl.* Die von Fittig angegebene Darstellungsmethode des Diphenyls liefert eine bessere Ausbeute als die Berthelot'sche, wogegen letztere bequemer ist und schneller von Statten geht. Nach Fittig wird das Diphenyl durch verdünnte Salpetersäure oder durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure nicht oxydirt. Dagegen erhielt Carstanjen durch Einwirkung von Chromsäurechlorid auf Diphenyl in Eisessig Benzoësäure. Diese Oxydation gelingt nun auch leicht, wenn man Diphenyl in Eisessig mit Chromsäure behandelt. *Monobromdiphenyl,* $C_{12}H_9Br$, entsteht, wenn man Diphenyl in Schwefelkohlenstoff löst u. mit Brom behandelt. Es krystallisirt aus seinen Lösungsmitteln wie Diphenyl in Lamellen, schmilzt bei 89° und siedet bei 310°. Ueber die Stellung des Bromatoms im Diphenyl giebt ein Oxydationsversuch Aufschluss. Wie aus dem Diphenyl Benzoësäure, so entsteht aus dem Monobromdiphenyl Parabrombenzoësäure. Es erfolgt also der Eintritt

des Broms wie bei den Homologen des Benzols; das Brom nimmt die von der zweiten Phenylgruppe entfernteste Stelle ein. Es ist dem Vf. bis jetzt nicht gelungen, aus dem Bromdiphenyl und Bromäthyl durch Behandeln mit Natrium ein Aethyldiphenyl darzustellen. *Dibromphenyl*, nach FITTIG aus dem Diphenyl dargestellt, liefert bei der Oxydation Parabrombenzoësäure. Es sind daher die beiden Bromatome in zwei verschiedenen Kernen enthalten und nimmt wenigstens das eine, wahrscheinlich aber beide, die Parastellung ein. Nach GRIESS ist mit diesem Dibromdiphenyl das aus Benzidin identisch. Darnach würden die Amidogruppen im Benzidin auch die Parastellung einnehmen. Ein Oxydationsversuch des aus Benzidin erhaltenen Dibromdiphenyls wird darüber mit Sicherheit Aufschluss geben. — Gegen Jodwasserstoffsäure (127° Siedep.) und Phosphor zeigt sich Diphenyl sehr beständig. Mehrtägiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 280° hatte dasselbe nicht im Geringsten verändert, so dass in dieser Beziehung das Diphenyl grössere Aehnlichkeit mit Benzol als mit Naphtalin zeigt. (Ber. Chem. Ges. **5**. 682.)

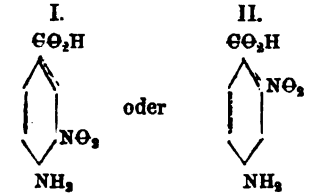
J. T. Walker, Ueber *Benzyläthylbenzol*. Die Darstellung dieses Körpers geschah nach der Methode, wie sie ZINCKE bei der Bereitung von Benzyltoluol angewendet hat (C.-Bl. 1871. 371). 50 Grm. Aethylbenzol und 60 Grm. Benzylchlorid wurden am umgekehrten Kühler mit Zink bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung gekocht, die Flüssigkeit vom Zink abgegossen und destillirt, bis das Thermometer 250° zeigte; das Destillat (30 Grm.) wurde mit 50 Grm. Aethylbenzol und 70 Grm. Benzylchlorid in derselben Weise behandelt, das jetzt erhaltene Destillat (37 Grm.) ebenso mit 50 Grm. Aethylbenzol u. 80 Grm. Benzylchlorid erhitzt und dann die Operation mit dem letzten Destillate u. 50 Grm. Aethylbenzol u. 90 Grm. Benzylchlorid nochmals wiederholt. Die sämmtlichen über 150° siedenden Antheile wurden der fractionirten Destillation unterworfen und auf diesem Wege der gewünschte Kohlenwasserstoff rein erhalten. Die angewandten 200 Grm. Aethylbenzol und 300 Grm. Benzylchlorid lieferten 105 Grm. reines Product u. 46 Grm. unverändertes Aethylbenzol. Wie früher waren auch hier verschiedene sehr hochsiedende Kohlenwasserstoffe entstanden. Das *Benzyläthylbenzol*, $C_6H_5-CH_2-C_6H_4-C_2H_5$, ist ein farbloses Liquidum von schwachem aromatischen Geruche u. 0,985 spec. Gew. bei 18,9° C. In Alkohol, Aether, Chloroform ist es leicht löslich. Der Siedep. lag bei 294—295° unter dem auf 0° reducirten Drucke von 754 Mmtr. (Thermometer ganz im Dampfe). Bei der Oxydation giebt das Benzyläthylphenol *Benzoylbenzoësäure*, welche sich völlig identisch mit der von ZINCKE aus Benzyltoluol dargestellten erwies. Daneben entsteht ein Keton, welches man am einfachsten aus den Oxydationsproducten durch Destillation mit Wasserdampf abscheidet. (Ber. Chem. Ges. **5**. 686.)

R. Biedermann, Ueber *Phenylendiessigsäure*, $C_6H_4(CH_2Cl)_2$. Bringt man Dibromxylol (Schmelzp. 143°, nach GRIMAUX 145—147°) mit 2 Mol. KCy in alkoholischer Lösung zusammen, so findet Austausch des Broms gegen Cyan statt und es bildet sich $C_6H_4(CH_2Cy)_2$, welches in Alkohol gelöst bleibt (Schmelzp. 88—90°). Zugleich entsteht auch eine unlösliche amorphe Substanz, die wahrscheinlich ein polymeres Cyanid ist, in wechselnder Menge, meist in grösserer, als das lösliche Cyanid. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche zeigte es denselben unangenehmen Geruch wie das lösliche Cyanid. Es ist in allen Lösungsmitteln unlöslich; es gab keine Bromreaction, dagegen mit Kalk geglüht schwache Ammoniakentwickelung. Von alkoholischem Kali war keine Einwirkung zu bemerken, ebenso wenig von Salzs., selbst nicht bei 200°. Conc. Schwefels. löste nur geringe Spuren, die durch Wasser wieder gefällt wurden. Zur Elementaranalyse war dem Vf. das Product nicht rein genug. Das lösliche Cyanid wurde durch alkoholisches Kali in die entsprechende zweibasische Phenylendiessigs., $C_6H_4(CH_2,CO,OH)_2$ umgewandelt, welche aus ihrer alkalischen Lösung durch Mineralsäuren in weissen Flocken gefällt wird, sich leicht in Alkohol, schwieriger in Aether, ziemlich leicht in heissem Wasser löst und fast unlöslich in Wasser ist; Schmelzp. 236°. (Ber. Chem. Ges. **5**. 702.)

A. Le Bel hat aus *Sulphoisohexylsäure* den *Isohexylalkohol* dargestellt. Jene Säure wurde durch Einleiten der Kohlenwasserstoffe aus dem Petroleum von BÄCHELBRONN in conc. Schwefels. erhalten. Der Alkohol siedete zwischen 135 u. 140° und enthielt noch etwas Kohlenwasserstoff. (Bull. Soc Chim. **18**. 147.)

H. Salkowsky, Ueber die Einwirkung von *Ammoniak auf Nitranissäure und das Phenylendiamin* von GRIESS. Behandelt man Nitraniss. mit Ammoniak bei 160°, so wird die Gruppe OCH_3 durch NH_2 ersetzt und man erhält eine *Nitroparamidobenzoësäure*. Dieselbe kann, da die Aniss. zur Para-Reihe der Benzoës. gehört, nur die durch die nachstehenden Schemata ausgedrückte Constitution haben.

I. oder II.



Aus dieser Säure erhält man zwei Abkömmlinge: 1. durch Reduction der Nitrogruppe zu NH_2 entsteht eine *Diamidobenzoës.*, welche bei trockener Destillation ein *Diamidobenzol (Phenylendiamin)* liefert. 2. Durch Behandlung mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung wird die NH_2-Gruppe durch H ersetzt und es entsteht eine der drei isomeren *Nitrobenzoësäuren* (die dritte ist bekanntlich vor Kurzem von Beilstein u. Kuhlberg beschrieben, Ann. Chem. Pharm. **163**. 134). Es ist klar, dass diese beiden Derivate nicht dieselbe Stellung der Seitenketten besitzen können, da sie sich aus obigem Schema, das eine durch Elimination der CO_2H-Gruppe, das andere durch die der NH_2-Gruppe ableiten. Die bei der ersten Reaction erhaltene Diamidobenzoës. ist identisch mit der von Griess als β-*Diamidobenzoësäure* bezeichneten Säure; ihr schwefelsaures Salz hat, wie das der letzteren, die Zusammensetzung $[C_6H_3(NH_2)_2CO_2H]_2,H_2SO_4$. Bei trockener Destillation giebt sie, wie die β-Säure von Griess, das bei 99° schmelzende Phenylendiamin. Den Schmelzp. fand Vf. sowohl bei dem nochmals destillirten, als bei dem durch Sublimation in glänzenden, weissen, rechtwinkligen Täfelchen erhaltenen, übereinstimmend bei 99°; den Siedep. etwas über 250° (Griess giebt 252°). In der Reaction, namentlich gegen Eisenchlorid, zeigte des Vf's. Substanz ebenfalls vollkommene Uebereinstimmung mit dem Phenylendiamin von Griess. — Die bei der zweiten Reaction erhaltene Nitrobenzoës. charakterisirte sich als die gewöhnliche Ortho-Nitrobenzoësäure. Es folgt hieraus, dass die gewöhnliche Nitrobenzoës. und die mit ihr in Zusammenhang stehenden Substanzen, wie Amido-, Oxybenzoës. u. s. w., nicht dieselbe Stellung der Seitenketten besitzen können, wie das Phenylendiamin von Griess. Nimmt man für die erstere, wie es jetzt meistens geschieht, die Stellung 1,3 an, so folgt daraus für das neue, bei 99° schmelzende Phenylendiamin, mit Nothwendigkeit die Stellung 1,2, zu deren Gunsten auch die glatte Bildung eines krystallisirbaren Oxydationsproductes durch Einwirkung von Eisenchlorid spricht. Was den Schluss betrifft, den man hieraus auf die Constitution des Chinons ziehen könnte, so stimmt Vf. darin mit V. Meyer überein, dass ein derartiger Schluss zunächst noch als verfrüht zu bezeichnen sein möchte. Zwar scheint die Beobachtung von V. Meyer, dass bei der Oxydation des neuen Phenylendiamins kein Chinongeruch auftritt, entschieden dagegen zu sprechen, dass im Chinon die Sauerstoffatome benachbart stehen, allein Vf. kann diese Beobachtung nicht bestätigen. Vf. hat bei der Oxydation des bei 99° schmelzenden Phenylendiamins mit chroms. Kali und Schwefels. einen sehr deutlichen Geruch nach Chinon wahrgenommen, im festen Zustande hat er dasselbe freilich nicht erhalten können, doch hat dies auch bei dem β-Phenylendiamin von Hofmann nicht gelingen wollen. Bestätigt sich die Chinonbildung auch aus dem neuen Diamin, so ist dies jedenfalls ein neuer Beweis dafür, dass man aus der Bildung von Chinon bei der Oxydation keine Schlüsse auf die Constitution eines Benzolderivates ziehen darf. (Ber. Chem. Ges. **5**. 722.)

G. A. Barbaglia, Ueber die *Benzylsulphosäure.* Diese vom Vf. schon früher (C.-Bl. 1872. 340) untersuchte Säure hat er jetzt auf einem anderen Wege, nämlich durch Oxydation von *Benzyldisulphid* (dargestellt durch Einwirkung von Brom auf die ätherische Lösung von Benzylsulphhydrat) erhalten u. gefunden, dass sie mit der durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Sulphite gewonnenen identisch ist; ferner wurde dargethan, dass die Benzylsulphos. von Phosphorsuperchlorid so zersetzt wird, dass der Schwefelsäurerest sich in Form von Thionylchlorid loslöst, während Chlor an seine Stelle tritt. Aus dieser Zersetzung könnte, wie Vf. dies in seiner früheren Mittheilung gethan hat, der Schluss gezogen werden, dass der Schwefel nicht in directer Verbindung mit Kohlenstoff stehe; dann aber wäre man zu der Annahme genöthigt, dass die Oxydation der Schwefelverbindungen zu Sulphosäuren eine complicirte und mit Umlagerung der Atome verbundene Reaction sei. Will man andererseits aus der Umwandlung der Schwefelverbindungen in Sulphosäuren den Schluss ziehen, dass auch in den Sulphosäuren der Schwefel direct mit Kohlenstoff in Verbindung steht, so muss die Zersetzung der Benzylsulphos. durch Phosphorsuperchlorid anders gedeutet werden, als Vf. es in seiner vorigen Mittheilung that. — Es wurde weiter versucht, die Benzylsulphos. durch Oxydation von *Kalium-Benzylsulphocyanat* darzustellen. Man erhält diesen Körper leicht durch Erhitzen von Benzylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulphocyanat; er bildet schöne farblose Prismen, die bei 41° schmelzen. In Wasser ist es fast unlöslich; von Alkohol und von Aether wird es leicht gelöst, es siedet unter geringer Zersetzung bei 230—235° C. Die Analyse führte zu Zahlen, welche genau mit der Formel $C_8H_7NS = C_6H_5.CH_2SCN$ übereinstimmen. Dieser Körper ist also isomer mit dem von Hofmann dargestellten flüssigen und bei ungefähr 243° siedenden *Benzylsenföl.* (Ber. Chem. Ges. **5**. 687.)

A. W. Hofmann, *Synthese aromatischer Monamine* durch Atomwanderung im Molekül. In einer mit Martius gemeinschaftlich unternommenen Arbeit hat Vf. früher (C.-Bl. 1871. 693) gezeigt, dass die Einwirkung des Methylalkohols auf das Chlorhydrat des Anilins

bei höherer Temperatur unter Druck, weit entfernt, ausschliesslich Methyl- und Dimethylanilin zu liefern, wie man früher geglaubt hatte, durch Methylirung der Phenylgruppe die Bildung einer ganzen Reihe von höheren Homologen des Dimethylanilins zu veranlassen im Stande ist. Versucht man, in den Mechanismus dieser Reaction einen Einblick zu gewinnen, so scheint es wahrscheinlich, dass die mit dem Anilin verbundene Salzs. den Alkohol in Methylchlorid verwandelt, welches seinerseits zunächst auf die Amidogruppe und alsdann auf die Phenylgruppe des Anilins substituirend einwirkt. Nun sind wir aber gewohnt, bei der Behandlung einer tertiären Base, wie sie nach vollendeter Methylirung der Amidogruppe entstehen muss, mit den Chloriden, Bromiden oder Jodiden der Alkoholradicale zunächst das Salz einer Ammoniumbase auftreten zu sehen, und es musste daher befremdlich erscheinen, dass man in diesem Processe niemals quartären, sondern stets nur tertiären Basen begegnete. Unter diesen Umständen lag der Gedanke nahe, das Verhalten eines quartären Salzes bei höherer Temperatur unter Druck durch Versuche zu prüfen. Die einfachste Verbindung, welche für diese Versuche gewählt werden konnte, war das Jodid des *Trimethylphenylammoniums:* $C_6H_5.CH_3.CH_3.CH_3.NJ$. Die Versuche, welche Vf. mit diesem Körper ausgeführt hat, haben im Wesentlichen Folgendes ergeben: Die Umwandlung, welche das trimethylirte Phenylammoniumjodid unter dem Einflusse der Wärme erleidet, lässt sich, wenn man von Nebenreactionen absieht, in folgenden drei Gleichungen zusammenfassen:

Umbildung der quartären in tertiäre Verbindung:

$$C_6H_5.CH_3.CH_3.CH_3NJ = (C_6H_4.CH_3)CH_3.CH_3N.HJ.$$

Umbildung der tertiären in secundäre Verbindung.

$$(C_6H_4.CH_3)CH_3.CH_3N.HJ = [C_6H_3(CH_3)_2]CH_3.HN.HJ.$$

Umbildung der secundären in primäre Verbindung.

$$[C_6H_3(CH_3)_2]CH_3HN.HJ = [C_6H_2(CH_3)_3]HHN.HJ.$$

Das trimethylirte Phenylammoniumjodid verwandelt sich also unter dem Einflusse der Wärme zunächst in das Jodhydrat des dimethylirten Methylo-phenylamins, d. h. des Dimethyltoluidins, dieses geht bei der weiteren Wirkung in das Jodhydrat des monomethylirten Dimethylophenylamins, d. h. des Methylxylidins, und letzteres endlich in das Jodhydrat des Trimethylo-phenylamins oder Cumidins über. Wesen der Reaction ist also Verschiebung der Methylgruppen im Moleküle des Salzes. Je nach der Dauer der Operation werden zuerst die Methylgruppe des angelagerten Jodmethyls, dann die in dem Amidreste fungirenden Methylgruppen dem Benzolkerne incorporirt. Man hat also in der Einwirkung der Wärme auf das quartäre Ammoniumjodid ein einfaches Mittel, von der Benzolreihe in die Toluol-, Xylol- und Cumolreihe aufzusteigen, d. h. allgemein, denn die Reaction lässt sich ja nach den verschiedensten Richtungen hin verwerthen, von kohlenstoffärmeren zu kohlenstoffreicheren Reihen überzugehen. Für Erforschung dieser einfachen Reactionen ist eine grosse Anzahl von Versuchen nöthig gewesen, welche Vf. eingehend beschreibt. (Ber. Chem. Ges. **5**, 704.)

A. W. Hofmann, *Umwandlung des Anilins in Toluidin.* Die Salze des Methylanilins lassen sich stundenlang auf 220—230° erhitzen, ohne irgend welche Veränderung zu erleiden. Wird aber die Temperatur bis zum Schmelzpunkte des Bleies (335°) gesteigert, so tritt die Methylgruppe aus dem Amidreste in den Benzolrest über, das Methylanilin hat sich in Toluidin verwandelt.

$$C_6H_5.CH_3.HN.HCl = (C_6H_4.CH_3)HHN.HCl.$$

Es ist für diesen Zweck nicht nöthig, das Methylanilin erst in reinem Zustande darzustellen. Vermischt man 1 Mol. reines Anilinchlorhydrat mit 1 Mol. Methylalkohol und erhitzt dieses Gemenge mehrere Stunden lang unter Druck auf 230—250°, so erhält man eine gelbe durchsichtige Harzmasse von Honigconsistenz, welche ihrer Hauptmasse nach aus salzs. Methylanilin besteht.

$$C_6H_5.HHN.HCl + CH_3.OH = C_6H_5.CH_3 HN.HCl + H_2O.$$

Einen Tag lang auf 350° erhitzt, hat sich der Röhreninhalt vollständig verändert. An Stelle des durchsichtigen, zähflüssigen Harzes ist eine feste, schön krystallinische Masse getreten; das secundäre Salz hat sich in primäres verwandelt. Die Krystallmasse löst sich im Wasser fast ohne Rückstand; auf Zusatz von Alkali steigt die Base als braunes Oel auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Wird die Oelschicht von der Salzlösung abgenommen und im Wasserdampfstrome destillirt, so geht ein farbloses Liquidum über, welches in der Vorlage alsbald zu einer blendend weissen Masse von Toluidin erstarrt. In dieser Reaction entstehen nur wenige Nebenproducte. Das so erhaltene Toluidin zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzp. 45°. Bemerkenswerth ist es jedenfalls, dass jodwasserstoffsaures Methylanilin auf dieselbe Weise erhitzt, wie das Chlorhydrat, kein starres, wohl aber flüssiges Toluidin geliefert hat. Für den Augenblick muss Vf. es unentschieden lassen, welches der flüssigen Toluidine sich in diesem Falle bildet. (Ber. Chem. Ges. **5**. 720.)

Jul. Strakosch, Ueber einige *Derivate des Benzylamins.* Benzylamin, ein Isomeres der drei Toluidine, das Methylamin der aromatischen Reihe, halb fett, halb aromatisch, gewinnt man leicht, durch Behandlung von Benzylcyanat und Benzylcyanurat (E. Lurrs

C.-Bl. 1872. 262) mit Kaliumhydrat. Es siedet constant bei 185°. *Cyanbenzylamin* $(\Theta_7H_7.H_2N)_2(\Theta N)_2$, erhalten durch Einleiten von trockenem Cyangas in eine kalt gehaltene Benzylaminlösung, stellt farblose, glänzende Krystalle dar, die in Wasser nicht löslich sind, sich aber in Alkohol und Aether lösen; Schmelzp. 140°. Die alkoholische Lösung, mit Salzs. versetzt, liefert ein salzs. Salz, welches sich in weissen, seideglänzenden Nadeln ausscheidet; dies ist in Alkohol und Wasser löslich, und bildet eine krystallinische Platin-Doppelverbindung. Die Zusammensetzung des salzs. Salzes ist: $(C_7H_7.H_2N)_2(\Theta N)_2,2HCl$. — Das *Dibenzyloxamid*, $\Theta\Theta.N(\Theta_7H_7)H—\Theta\Theta_2.N(\Theta_7H_7)H$, entsteht sowohl durch längeres Erwärmen des vorigen mit Salzs. als auch direct durch Kochen von Benzylamin mit Oxalsäureäther. — *Cyanbenzylamid*, $\Theta_7H_7.\Theta N.HN$, entsteht neben salzs. Benzylamin durch Einwirken von Chlorcyan auf eine kalt gehaltene ätherische Lösung von wasserfreiem Benzylamin; in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich; Schmelzp. 33°; verwandelt sich beim Kochen mit Salzs. in *Monobenzylharnstoff*. — *Tribenzylmelamin (Tricyantribenzyltriamin)* wird durch Schmelzen des vorigen im Wasserbade erhalten. Wird die erhärtete Masse mit Salzs. behandelt, so bildet sich das salzaure Salz dieser Base, welches nach der Formel $(\Theta_7H_7)_3(\Theta N)_3H_3N_3,2HCl$ zusammengesetzt ist, sich in Wasser schwer, in Salzs. und Alkohol leichter löst und in Nadeln krystallisirt. Die *freie Base* krystallisirt in Blättern, die in Alkohol und Wasser löslich sind. — *Dibenzylguanidin (Melbenzylamin)* entsteht als salzs. Salz $(N.\Theta_7H_7.H)_2 = \Theta = NH.HCl$ sowohl durch Kochen von Benzylcyanamid mit salzs. Benzylamin in alkoholischer Lösung als auch durch Einleiten von trockenem Cyangas in reines trockenes Benzylamin; in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich; Schmelzp. 176°: giebt eine krystallisirte Platindoppelverbindung. Natron fällt aus der Lösung das Dibenzylguanidin zuerst als Oel, welches aber bald erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt die Base farblose Blätter oder Platten dar, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind: Schmelzp. 100°. — *Dibenzylsulphoharnstoff*, $(N.\Theta_7H_7.H)_2 = \Theta = S$, wird erhalten durch Digestion von alkoholischem Benzylamin mit Schwefelkohlenstoff; grosse, glänzende, vierseitige Tafeln, die bei 114° schmelzen, in Wasser unlöslich sind, sich aber in Alkohol und Aether lösen. Beim Entschwefeln mit Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung erhält man Dibenzylharnstoff, jedoch gelang es bis jetzt nicht, durch Entschwefeln in Gegenwart von Ammoniak eine dem oben beschriebenen Dibenzylguanidin isomere oder identische Verbindung zu erhalten. — *Benzylacetamid*, $\Theta_7H_7.\Theta_2H_3\Theta.HN$, erhalten durch Erhitzen von Benzylamin mit wasserfreier Essigs., strablig gruppirte Nadeln; Schmelzp. 30°; Siedep. 250°; in Aether und Alkohol sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich; von angenehm blumenartigem Geruche; nitrirt sich leicht zu einer Nitroverbindung, die in gelben zerfliesslichen Nadeln oder Blättern krystallisirt. — *Nitrobenzylmercaptan*, $\Theta_6H_4(N\Theta_2).\Theta H_2HS$, wird durch Behandlung von Nitrobenzylchlorid mit alkoholischem Schwefelammonium erhalten; farblose, glänzende Blättchen, die in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich sind und bei 140° schmelzen; giebt beim längeren Behandeln mit Schwefelammonium oder Ammoniak *Nitrobenzyldisulphid*, $[\Theta_6H_4(N\Theta_2).\Theta H_2]_2S_2$. Gelbe mikrokrystallinische Substanz, die in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich ist, und bei 89° schmilzt. Diese Verbindung entsteht auch beim Kochen von Kaliumsulphhydrat mit Nitrobenzylchlorid. (Ber. Chem. Ges. 5. 692.)

8. Technische Chemie.

Fr. Kick, Ueber *Mushet's Specialstahl*. Die Beobachtungen, welche Vf. mittheilt, weichen von denen, die Heeren über denselben Gegenstand veröffentlicht hat (C.-Bl. 1872. 506) ab. Der mit aller Vorsicht behandelte Stahl zeigte sich beim Schmieden stellenweise unganz (ein Stück zeigte einen fast zwei Zoll langen Riss); der aus Mushetstahl geschmiedete Meissel hielt die Schläge bei der Verwendung nicht aus, sondern splitterte; das Messer, welches für eine Hobelmaschine geschmiedet wurde, auf welcher gerade Gussstahlschienen für Weichen gehobelt wurden, hielt die Schneide weit schlechter als das sonst verwendete Gussstahlmesser von ganz gleicher Form. Vf. glaubt, dass diese Differenzen sich durch die abweichende Qualität des zu den Versuchen verwendeten Materiales erklären lassen. Nach Heeren's Analyse enthielt der Stahl 8,3 p. c. Wolfram und 1,73 Mangan; hingegen wurden von Janowsky und Gintl folgende Resultate erhalten:

	JANOWSKY	GINTL	im Mittel
Eisen (gewichtsanalytisch bestimmt)	87,518	—	87,518
Mangan	2,575	2,480	2,527
Wolfram	8,813	8,741	8,777
Silicium (aus der unlöslichen Kieselsäure)	0,519 } 0,760	0,498 } 0,759	0,508 } 0,759
Silicium (aus der löslichen Kieselsäure)	0,241	0,261	0,251
Phosphor	Spur	0,009	0,009
Schwefel	Spur	0,018	0,018
Kohlenstoff	0,424	0,386	0,405
Titan	Spur	unbestimmb.	—
	100,090	—	100,013

Man sieht übrigens aus diesen Analysen, dass man es hier mit dem längst bekannten Wolframstahle zu thun hat, von dessen vorzüglichen Eigenschaften bei seinem Bekanntwerden auch viel gesprochen wurde und der sich doch seiner zu grossen Sprödigkeit wegen keine bleibende Beliebtheit errang. (Polyt. Journ. **205**. 488.)

Ueber die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern,

von

ED. LINNEMANN.

Verwandlung des normalen Butylalkohols in Butylenhydrat oder Aethylmethylcarbinol; von ED. LINNEMANN. Diesen Uebergang hat bereits SAYTZEFF (C.-Bl. 1870. 420) durch Vereinigung von normalem α-Butylen mit Jodwasserstoff ausgeführt. Vf. weist noch darauf hin, dass noch ein zweiter Weg möglich ist, vom normalen Butylalkohol zum Butylenhydrat zu gelangen.

In dem vorhergehenden Abschnitte seiner Untersuchungen (C.-Bl. 1872. 331) ist darauf hingewiesen worden, dass das einfach-gebromte normale Brombutyl identisch sei mit dem normalen Butylenbromid (166°), und dass sich nur dieses Butylenbromid, seiner Lagerungsformel nach, gegen Wasser so, wie das ihm homologe Propylenbromid verhalten würde, d. h. ein Aethylmethylketon oder das Acetyläthyl FREUND's liefern wird. Dieses aber als wirklich homolog mit dem Dimethylketon wird mit Natriumamalgam das Aethylmethylcarbinol oder das Butylenhydrat liefern. Vf. hat sich nun vorläufig selbst mit den verhältnissmässig kleinen Mengen von einfach gebromtem normalen Brombutyl, welche ihm zur Verfügung standen, überzeugen können, dass dasselbe bei 24 stündigem Erhitzen mit 20 Vol. Wasser auf 150° leicht zersetzt wird und dabei ein dem Aceton fast gleich riechendes, in Wasser nach allen Verhältnissen lösliches, mit saurem schwefligsauren Natron eine krystallisirende Verbindung gebendes und zwischen 75 und 80° siedendes Keton liefert, welches also mit höchster Wahrscheinlichkeit als Aethylmethylketon angesprochen werden darf. Dieser Versuch ist nun allerdings nur ein fragmentarischer, aber so weit qualitative Versuche solches ermöglichen, darf als höchst wahrscheinlich angenommen werden, dass spätere Versuche die nachfolgenden Gleichungen bestätigen werden:

Normal. Butylenbromid. Aethylmethylketon. Aethylmethylcarbinol.

$$1.\quad \begin{array}{l}\Theta H_2.\Theta H_3\\ \Theta H.Br\\ \Theta H_2Br\end{array} + \left.\begin{array}{l}H\\ H\end{array}\right\}\Theta = 2HBr + \begin{array}{l}\Theta H_2.\Theta H_3\\ \Theta\Theta\\ \Theta H_3\end{array} \qquad 2.\quad \begin{array}{l}\Theta H_2.\Theta H_3\\ \Theta\Theta\\ \Theta H_3\end{array} + H_2 = \begin{array}{l}\Theta H_2.\Theta H_3\\ \Theta H.(H\Theta)\\ \Theta H_3\end{array}$$

analog den nachfolgenden Umwandlungen:

Propylenbromid. Dimethylketon. Dimethylketon. Dimethylcarbinol.

$$1.\quad \begin{array}{l}\Theta H_3\\ \Theta HBr\\ \Theta H_2Br\end{array} + \left.\begin{array}{l}H\\ H\end{array}\right\}\Theta = 2BrH + \begin{array}{l}\Theta H_3\\ \Theta\Theta\\ \Theta H_3\end{array} \qquad 2.\quad \begin{array}{l}\Theta H_3\\ \Theta\Theta\\ \Theta H_3\end{array} + H_2 = \begin{array}{l}\Theta H_3\\ \Theta H(H\Theta)\\ \Theta H_3\end{array}$$

Umwandlung von normalem Butylalkohol in Isobutylalkohol oder Gährungsbutylalkohol; von Ed. Linnemann und V. v. Zotta. Die Vff. haben diese Umwandlung in derselben Weise bewirkt, wie früher die Umwandlung des normalen Propylamins in Isopropylalkohol durchgeführt wurde (C.-Bl. 1872. 93); d. h. sie haben aus salpetrigsaurem normalen Butylamin durch Destillation den Isobutylalkohol dargestellt. Das normale Butylamin gewannen sie nicht direct aus normalem Butylalkohol, sondern erhielten es durch Umwandlung von Butyronitril, welches seinerseits aus reiner Gährungsbuttersäure bereitet war. Das reine Butyronitril siedet bei 115—117° bei 744 Mm. Das *normale Butylamin* ist eine farblose, sehr flüchtige, stark ammoniakalisch riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit vom sp. Gew. 0,7401 bei + 20°, welche unter einem Drucke von 738 Mm. vollständig zwischen 75 u. 78° überdestillirt. Die Hauptmenge siedet bei 76—77°. Die Base löst sich unter Erwärmen nach allen Verhältnissen in Wasser. Das salzs. Butylamin wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit salpetrigs. Silber zersetzt, das Filtrat concentrirt, vom auskrystallisirten salpetrigs. Silber abfiltrirt und in kleinen Portionen bis zur gänzlichen Trockne abdestillirt. Aus dem Destillate erhielt man den Alkohol in bekannter Weise. Dieser Alkohol ist, wie erwähnt, mit dem Gährungsalkohol, mit dem Isobutylalkohol identisch. Die Fraction 105—110° stellte eine farblose, dickliche, Anfangs weingeistig, hintenach schwach fuselig riechende Flüssigkeit dar, welche bei + 22° 8—9 Thle. Wasser zur Lösung erforderte. Sie lieferte bei Oxydation Buttersäure. Das Jodür des Alkohols hatte die Eigenschaften des Isobutyljodürs. Da der aus dem normalen Butylamin entstehende Alkohol Isobutylalkohol ist, so geht beim Zerfallen des salpetrigs. Normalpropylcarbinolamins die darin enthaltene Gruppe des normalen Propyls gerade so in die Isopropylgruppe über, wie das normale Propylamin unter gleichen Umständen in Isopropylalkohol.

(Eine vorläufige Mittheilung über diesen Gegenstand findet sich bereits C.-Bl. 1870. 367.)

Reduction der Isobuttersäure zu Isobutylalkohol; von Ed. Linnemann und V. v. Zotta. Da die Isobuttersäure auf demselben Wege aus Isopropylalkohol dargestellt werden kann und dargestellt wurde, wie die Buttersäure aus dem normalen Propylalkohol, so wäre die Synthese des Isobutylalkohols auch durch Reduction der Isobutters. zu ermöglichen, falls diese sich in solchem Falle der Essigs., Propions. und normalen Butters. analog verhalten würde.

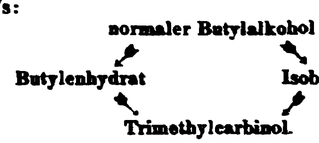
Da es sich hier nur um den Beweis der Durchführbarkeit dieser Reaction handelte und alle Verbindungen bekannt waren, so glaubten die Vff. in diesem Falle von der Verwendung synthetisch dargestellter Isobuttersäure absehen und eine durch Oxydation von Isobutylalkohol erhaltene Isobuttersäure verarbeiten zu dürfen. Sie bereiteten dieselbe aus ganz reinem, aus Gährungsproducten abgeschiedenen Isobutylalkohol. Die so erhaltene Säure, deren c. und r. Siedep. bei 154,11° liegt, ist eine farblose, rein sauer, hintennach der reinen Gährungsbuttersäure ganz gleich riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,9503 bei +20°. Sie ist nicht nach allen Verhältnissen in Wasser löslich, sondern erfordert 5 Thle. Wasser bei 20° zur Lösung. Diese Säure wurde in das Kalksalz verwandelt und dann stellte man durch trockne Destillation eines Gemenges von $1^1/_2$ Aeq. ameisensaurem Kalk den *Isobutylaldehyd* dar. Derselbe ist eine farblose, leicht bewegliche, stark aldehydartig riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,808 bei +20°. Der c. und r. Siedepunkt liegt bei 60—62°. Bei +20° erfordert 1 C.-C. Aldehyd 9 C.-C. Wasser zu seiner Lösung. Mit saurem schwefels. Natron giebt der Isobutylaldehyd leicht eine krystallinische Doppelverbindung, aus der selbst Kali den Aldehyd unverändert abscheidet. Der Isobutylalkohol ist also sehr beständig. Von Silberoxyd wird die wässrige Lösung des Isobutylaldehyds mit Leichtigkeit oxydirt. Durch Behandlung dieses Isobutylaldehyds in wässriger Lösung mit Natriumamalgam erhielt man sodann den *Isobutylalkohol* (Siedep. 106—107°); spec. Gew. 0,8025 bei 19°; bei 18° in 9 Thln. Wasser löslich. Das hieraus dargestellte *Jodür* hatte ein spec. Gew von 1,592 bei +22° und siedete bei 118 bis 119° bei 734 Mmtr. Endlich gab der Alkohol durch Oxydation mit Chromsäure deutlich den Geruch nach Aldehyd und später nach Buttersäure. Hiernach besteht kein Zweifel, dass der Alkohol wirklich Isobutylalkohol war.

Umwandlung des Isobutylalkohols in Trimethylcarbinol; von Ed. Linnemann. Diese ausführliche Mittheilung umfasst: 1. Bestimmung der Natur des als Ausgangspunkt dienenden Jodbutyls (Einwirkung des Jodürs auf trockenes essigs. Silber und auf ein Gemenge von Eisessig und essigs. Silber); 2. Einwirkung der Haloidverbindungen des Isobutylalkohols auf Silberoxyd und Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Eisessig; 3. Directe Umwandlung von Isobutyljodür in die Chlorverbindung des Trimethylcarbinols; 4. Directe Umwandlung des Isobutyljodürs in die Aminbase des Trimethylcarbinols; 5. Umwandlung des Isobutylamins in Trimethyl-

carbinol; 6. Das reine Trimethylcarbinol. Dieses letztere ist eine farblose, dickliche, eigenthümlich riechende, in Wasser nach allen Verhältnissen lösliche, mit russender Flamme brennende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,7792 bei + 37°. Der c. und r. Siedep. liegt bei 82,94°. Das reine Trimethylcarbinol erstarrt leicht unter + 20°. In feinen Glasröhrchen erwärmt fing die feste Substanz bei + 23° an zu schmelzen und war bei + 24° gänzlich geschmolzen. Eine grössere Menge festes reines Trimethylcarbinol in Wasser von + 25° gestellt zeigte im Beginne des Schmelzens + 23° und als eben Alles geschmolzen war eine Temperatur von + 24°. Der Schmelzp. liegt demnach zwischen + 23 u. 24°. Das Trimethylcarbinol bleibt häufig noch bei Temperaturen unter seinem Schmelzpunkte flüssig; das Hineinwerfen eines Stückchens feinen Platindrahtes oder Erschüttern bewirkt häufig alsdann plötzliches Erstarren. Diese Substanz krystallisirt zuweilen in ganz ausgezeichnet schönen und grossen säulenartigen Krystallen, wie schon von Butlerow gerühmt wurde. —

Aus den vom Vf. in diesem Abschnitte ihrer Arbeit mitgetheilten Thatsachen, sowie aus der von Butlerow beschriebenen Umwandlung von Isobutylen mittels Jodwasserstoff oder Schwefelsäure in Trimethylcarbinol ergiebt sich, dass der Uebergang von Isobutylderivaten zu solchen des Trimethylcarbinols ganz ausserordentlich leicht und häufig stattfindet. Es liegt nahe, diese Thatsache mit der Leichtigkeit, mit welcher Isobutylderivate in Isobutylen übergehen, in Verbindung zu bringen und manche der von dem Vf. beschriebenen Umwandlungsfälle als mit der von Butlerow mitgetheilten Umwandlungsmethode identisch zu halten; indem z. B. nach dieser Ansicht bei Einwirkung von Isobutyljodür auf Silberoxyd und Eisessig zuerst Isobutylen entstehe, welches sich dann im Entstehungsmomente mit dem Eisessig zu dem Essigäther des Trimethylcarbinols vereinige. Es spricht Manches dafür. So die Thatsache, dass bei dieser Reaction gleichzeitig Isobutylen frei wird, welches gewissermassen der der Absorption durch die Essigsäure entgangene Theil des zuerst gebildeten Isobutylens wäre. Gleichzeitig spricht aber die Thatsache, dass unter den Einwirkungsproducten viel freies Trimethylcarbinol auftritt und nur relativ wenig Essigäther entsteht, dagegen. Vorderhand könnten solche Interpretationen nur theoretische sein, denn der nähere Verlauf der Reaction entzieht sich zur Stunde noch einer directen controlirenden Beobachtung. Jedenfalls aber werden einzelne der hier vom Vf. beobachteten Reactionen mit Bestimmtheit auf die Thatsache hinweisen, dass sehr häufig bei chemischen Reactionen neben der typischen Umsetzung von Atom gegen Atom oder Atomgruppen gegen Atomgruppen noch ein anderer Vorgang gleichsam mehr im Innern des Moleküls stattfindet, der in einer Verschiebung der Wasserstoffatome am Kohlenstoffskelett der Verbindung besteht, in Folge welcher Verschiebung häufig die Neubildung einer Methylgruppe im Rahmen der aus der Reaction hervorgehenden Substanz stattfindet. Diese Isomerisirung während der Reaction verhindert einen folgerichtigen Schluss aus der als bekannt angenommenen Lagerungsformel der Muttersubstanz auf die Lagerungsformel des Derivates zu ziehen. Die Frage, ob während einer Reaction eine Isomerisirung stattgefunden habe oder nicht, wird also in Zukunft viel eingehender untersucht werden müssen, als man dies seither gethan hat.

Rückbildungen in der Tetrylreihe, von Ed. Linnemann. Nach den seither von dem Vf. mitgetheilten Umwandlungen bildet der normale Butylalkohol, der methylärmste Butylalkohol gewissermassen die Muttersubstanz für die anderen isomeren Tetrylalkohole, die alle leicht aus ihm erhalten werden können. Einerseits geht das Butylen des normalen Butylalkohols nachgewiesenermassen, und das aus dessen Butylenbromid darstellbare Keton höchst wahrscheinlich in Butylenhydrat über, dessen Aminbase zweifellos in Trimethylcarbinol übergeführt werden kann. Andererseits liefert das normale Butylamin Isobutylalkohol, der gleichfalls unter zahlreichen Umständen schliesslich Trimethylcarbinol bildet. Die Umwandlung gelingt also leicht vom methylärmsten Tetrylalkohol successive zu den methylreicheren Tetrylalkoholen in der Richtung der Pfeile des nachfolgenden Schema's:



Die Frage, ob vom Trimethylcarbinol umgekehrt einerseits Wege zum Isobutylalkohol oder andererseits zum Butylenhydrat und von beiden zum normalen Butylalkohol führen, bietet schon an und für sich viel Interesse. Sollte sich aber die Frage bejahen, so würden die Methoden, welche die Lösung der Frage ermöglichen, für die Synthese von Isomeren bei den kohlenstoffreicheren Gliedern von hoher Bedeutung.

In dem nachfolgenden Abschnitte wird vorderhand der Weg zur Rückbildung von Isobutylalkohol aus Trimethylcarbinol gezeigt werden. Im Uebrigen stehen zur Zeit also noch manche Lücken offen, welche sich vielleicht bei näherer Untersuchung der gechlorten und gebromten Derivate der

verschiedenen Butylwasserstoffe schliessen werden. Da der Butylwasserstoff seinem Baue nach die Methylgruppe mindestens zweimal enthalten muss und äussersten Falls nur dreimal enthalten kann, und eine Isomerie für beide Fälle mindestens nicht wahrscheinlich ist, so wird man zwei Butylwasserstoffe erhalten. Der erste Butylwasserstoff, welcher zweimal die Methylgruppe enthält und zugleich identisch mit dem Diäthyl oder Propylmethyl ist, welcher sowohl bei Hydrogenisirung des normalen Jodbutyls wie des Jodürs aus Butylenalkohol erhalten werden wird, liefert beim Behandeln mit Chlor, wie aus den fragmentarischen Versuchen von SCHOYEN (Ann. Chem. Pharm. **130.** 233) hervorzugehen scheint, normales Chlorbutyl. Das wäre also der Weg, welcher vom Butylenhydrat zum normalen Butylalkohol führen wird. Der zweite Butylwasserstoff, welcher dreimal die Methylgruppe enthält, und sowohl bei Hydrogenisirung des Isobutyljodürs wie auch des Jodürs aus Trimethylcarbinol entstehen sollte, welcher zugleich identisch mit Isopropylmethyl wäre, dürfte beim Behandeln mit Chlor oder Brom voraussichtlich leider nichts Anderes als wieder Isobutylderivate liefern, so dass hier höchstens ein neuer Weg vom Trimethylcarbinol zum Isobutylalkohol gewonnen wäre. Offen bliebe demnach die Frage der Umwandlung des Isobutylalkohols in normalen Butylalkohol und mittelbar durch diesen die Umwandlung in Butylenhydrat.

Die Versuche „Ueber die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern" sind also mit dem nachfolgenden Abschnitte noch nicht abgeschlossen, sondern werden in der angedeuteten Richtung, zunächst zum Zwecke einer Vervollständigung der Rückbildungen in der Tetrylreihe, fortgesetzt werden. Erst wenn diese Lücken geschlossen, darf man mit Aussicht auf Erfolg an die Darstellung der Pentylalkohole denken.

Einzelne Pentylalkohole sind zwar schon nach der einen oder der anderen Methode künstlich erhalten worden; aber erst wenn die Wege von dem einzig in beliebiger Menge zugänglichen Pentylalkohol, die Methoden zur Umwandlung des Gährungsamylalkohols in seine sämmtlichen Isomeren bekannt sein werden, wird die Untersuchung der sämmtlichen Pentylalkohole praktisch durchführbar sein. Mit Hülfe der Umwandlung der Fettsäuren in Aldehyd und Alkohol oder in Anhydrid und Alkohol kann also, da die Möglichkeit vorliegt, jeden Alkohol in eine um 1 Atom Kohlenstoff reichere Fettsäure überzuführen, der regelmässige Aufbau der normalen Alkohole bewirkt werden, und so wurde z. B. bis jetzt bereits der normale Pentylalkohol bereitet; zur Darstellung anderer oder sämmtlicher Pentylalkohole reicht aber diese Methode allein nicht aus. Dagegen lassen die bis jetzt gemachten anderweitigen Erfahrungen in Bezug auf Isomerisirung des normalen Propylalkoholes und der Butylalkohole bereits die Möglichkeit zu, nicht nur aus dem normalen Amylalkohol, sondern auch aus dem zugänglicheren Gährungsamylalkohol eine Mehrzahl von Pentylalkoholen darzustellen. Von besonderer Wichtigheit ist es hier, dass sich die Methode SCHORLEMMER's für die Amylwasserstoffe bereits viel praktischer gestaltet, da diese Kohlenwasserstoffe, wenn auch sehr flüchtige, so doch bereits schon flüssige Substanzen vorstellen und die Idee nahe liegt, statt Chlor das flüssige Brom zu verwenden und die Operation hierbei in zugeschmolzenen Röhren vorzunehmen.

So wie heute das Verhalten des salpetrigsauren Normalbutylamins den einzigen Weg abgiebt, um vom normalen Butylalkohol zum Isobutylalkohol zu gelangen, so werden auch die anderen zwischen den verschiedenen Tetrylalkoholen bestehenden Beziehungen, wie Vf. solchen in seinen seitherigen Untersuchungen nachgeforscht hat, in ihrer Anwendung auf die Pentylalkohole für die Synthese dieser Alkohole von grosser Bedeutung sein, und Vf. glaubt, dass bei diesem Anlass der Werth dieser Beziehungen erst recht hervortreten wird.

Rückbildung von Isobutylakohol aus Trimethylcarbinol; von ED. LINNEMANN und V. v. ZOTTA. Früher hat schon BUTLEROW gefunden, dass aus dem Butylen des Trimethylcarbinols durch Einwirkung von unterchloriger Säure ein Chlorhydrat erhalten werden kann, welches beim Behandeln mit Natriumamalgam Isobutylalkohol liefert. Die nachfolgenden Versuche lehren noch einen anderen, nicht weniger interessanten Weg zur Rückbildung von Isobutylalkohol aus Trimethylcarbinol kennen. Es wird hier aus dem Butylenbromid des Trimethylcarbinols direct Isobutylaldehyd erhalten.

Die physikalische und chemische Gleichheit des Butylens aus Isobutylalkohol und aus Trimethylcarbinol hat BUTLEROW nachgewiesen, somit können diese beiden Butylene auch nur ein und dieselbe Bromverbindung geben, welche zugleich auch identisch sein muss mit dem einfach-gebromten Bromür des Trimethylcarbinols, da dieser Substanz unter allen Umständen die nachfolgende, mit der Formel des Isobutylenbromids identische Formel zukommen muss: $\Theta Br.\begin{cases}(\Theta H_3)_2\\ \Theta H_2.Br.\end{cases}$ Noch mehr; auch das einfach-gebromte Isobutylenbromid ist identisch mit diesem Butylenbromid, den bei 149° siedenden Butylenbromid. Zwar erhält man keine Spur einer einfach-gebromten Substanz, wenn man Brom auf Isobutylbromür einwirken lässt. Bei 10 bis 15 stündigem Erhitzen auf 150° entsteht unter diesen Umständen fast ausschliesslich nur zweifach-gebromtes Isobutylbromür neben einer entsprechenden Menge von unzersetztem Isobutylbromür. Das zweifach-gebromte Isobutylbromür siedet bei 214 bis 218°. Wohl aber bildet sich Isobutylenbromid, wenn man Brom auf Isobutyljodür einwirken lässt; man erhält es, wenn auch nicht gerade in grosser Menge, da auch hier leicht bromreichere Producte entstehen, als zwischen 146 und 150° siedend. Die Vff. bemerken hier

ausdrücklich auf Grundlage von Versuchen, dass diese Bromverbindung wirklich identisch mit Isobutylenbromid war. Sie gab vor Allem wie dieses bei 16stündigem Erhitzen mit 20 Vol. Wasser Isobutylaldehyd. Eine kleine Menge Silbersalz, welches man aus dem so erhaltenen Aldehyd gewann, zeigte die Zusammensetzung des buttersauren Silbers.

Die bei 146 bis 150°C. siedende, durch Einwirkung von Brom auf Isobutyljodür dargestellte, somit mit dem Isobutylenbromid identische Bromverbindung ergab bei der Analyse 19,22 Θ, 3,72 H und 74,13, 74,28, 76,52 Br (ber. für $\Theta_4H_8Br_2$ 22,22 Θ, 3,70 H und 74,07 Br).

Dies Alles, d. h. vor Allem die Identität des Butylenbromids aus Isobutylalkohol und aus Trimethylcarbinol vorausgeschickt, sei erwähnt, dass die Vff. sich zu ihren Versuchen eines Butylenbromids bedienten, welches aus Isobutyljodür bereitet war, was indessen der Idee, nach welcher die Vff. in den nachfolgenden Versuchen eine Rückbildung von Isobutylalkohol aus Trimethylcarbinol erblicken, nach dem Gesagten keinen Abbruch thut.

Die Zersetzung, welche das Isobutylenbromid bei 24stündigem Erhitzen auf 150 bis 160° mit 10 bis 20 Volumtheilen Wasser erleidet, findet nach folgender Gleichung statt:

$$\begin{matrix}(\Theta H_3)_2 \\ \Theta Br \\ \Theta H_2Br\end{matrix} + H_2\Theta = 2\,BrH + \begin{matrix}(\Theta H_3)_2 \\ \Theta H \\ \Theta H\Theta.\end{matrix}$$

Es bildet sich also Bromwasserstoff und Isobutylaldehyd. Ein Blick auf die Formel des Isobutylenbromids und des Isobutylaldehyds zeigt die bei dieser Reaction stattfindende auffallende Wasserstoffverschiebung, so dass sich also auch hier die Tendenz zur Vervollständigung nahezu fertiger Methylgruppen erkennen lässt.

Das Isobutylen war nach Butlerow's Angaben aus nahezu reinem Isobutylalkohol bereitet. Die durch Auffangen des Gases in kalt gehaltenem Brom erhaltene Bromverbindung destillirte zwischen 95 und 230°; bald wurde jedoch die Hauptmenge als zwischen 146 und 150° siedend erhalten. Das aus dieser Fraction gewonnene reine Isobutylenbromid war eine farblose, beim Einathmen nicht reizende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,798 bei +14°, welche unter einem Drucke von 737 Mmtr. bei 148—149° destillirte.

Bei Anwendung von 15 bis 20 Volumtheilen Wasser und bei 15 bis 16 stündigem Erhitzen auf 150 bis 160° ist die Lösung des Bromids fast gänzlich erreicht und es hat sich nur sehr wenig Zersetzungsproduct des zuerst gebildeten Aldehyds gebildet. Dieses kann sehr leicht gewonnen werden, da es als eine so flüchtige Substanz beim Destilliren des Röhreninhaltes zuerst übergeht, auf dem Destillate theilweise schwimmt u. mit Potasche abscheidbar ist. Die Gesammtmenge des Aldehyds ging nach dem Entwässern mit Potasche gänzlich zwischen 60 und 68° über, die Hauptmenge bei 62 bis 65°. Die Vff. erhielten aus 23 Grm. Isobutylenbromid 2 Grm. vollkommen reinen Isobutylaldehyd, statt 7 Grm., die zu erwarten waren.

Das zwischen 62 und 65° Uebergegangene war eine farblose, stark aldehydartig riechende Flüssigkeit, welche sich bei +15° in 10 Volumtheilen Wasser löste. Die wässrige Lösung hatte alle Eigenschaften und die Zusammensetzung einer Aldehydlösung.

Die hier angeführten Eigenschaften des erhaltenen Aldehyds stimmen vollkommen überein mit den Eigenschaften, wie die Vff. sie früher für aus Isobutters. dargestellten Isobutylaldehyd angegeben haben. Beim Erwärmen des in Wasser gelösten Aldehyds mit Silberoxyd verschwindet schon in wenigen Minuten der Aldehydgeruch und das Silbersalz, welches so erhalten wurde, besass bei 100° getrocknet die Zusammensetzung des butters. Silbers.

Um endlich das für die Isobuttersäure so charakteristische Kalksalz darzustellen, zersetzten die Vff. eine neue Menge Isobutylenbromid, versetzten den Röhreninhalt direct mit einem Ueberschusse an Silberoxyd und liessen das Filtrat krystallisiren. Das krystallisirte Silbersalz wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die erhaltene freie Butters. mit reinem kohlens. Kalke neutralisirt. Das erhaltene Kalksalz krystallisirte in büschelförmig vereinigten Nadeln. Die Analyse des im Wasserbade getrockneten Kalksalzes führte zur Formel: $3[\Theta_4H_7\Theta a\Theta_2] + H_2\Theta$, während bekanntlich dem normalen butters. Kalke unter diesen Umständen eine andere Formel zukommt. In Uebereinstimmung mit den anderweitigen Beobachtungen erwies sich das vorliegende Kalksalz auch durch sein Verhalten beim Erhitzen der kalt gesättigten Lösung als isobutters. Kalk; die Lösung erstarrte nicht. Die Analyse dieses Kalksalzes im Vereine mit den anderweitigen Eigenschaften desselben entscheidet über die Natur der Säure als Isobuttersäure.

Aus dem Isobutylenbromide wird demnach bei Zersetzung mit Wasser Isobutylaldehyd erhalten. An anderer Stelle zeigten die Vff. aber, dass dieser Aldehyd durch Natriumamalgam in Isobutylalkohol übergeht, und somit muss in den vorliegenden Reactionen eine Rückbildung von Isobutylalkohol aus Trimethylcarbinol erblickt werden. (Ann. Chem. Pharm. **162**. 1.)

Ueber Siedepunktsdifferenzen,

von

Ed. Linnemann.

Nachdem Vf. im Eingange dieser Mittheilung gezeigt hat, dass die weiter gehende Kenntniss der chemischen Verbindungen überhaupt, die verbesserten Methoden zur Reindarstellung und zur Prüfung der Reinheit der Präparate insbesondere, und endlich die wesentliche Verbesserung in der Methode der fractionirten Destillation den Siedepunktsbestimmungen gegenwärtig einen viel grösseren Genauigkeitswerth verleihen, als ehedem (er führt zum Beweise hierfür eine grosse Zahl von Siedepunktsbestimmungen an, welche zeigen, dass der mittlere Beobachtungsfehler etwa 0,09° C. beträgt), prüft er mittels der beobachteten Siedepunkte die Siedepunktsdifferenzen homologer Reihen und gelangt zu folgenden Sätzen:

1. Einer gleichen Zusammensetzungsdifferenz entspricht keine gleiche Siedepunktsdifferenz.

2. Die Siedepunktsdifferenz nimmt in der Mehrzahl der bis jetzt beobachteten Reihen, wenigstens bei den Anfangsgliedern, mit zunehmendem Kohlenstoffgehalte ab.

3. In manchen Reihen ist die Siedepunktsdifferenz fast gleich, in anderen dagegen nimmt sie mit zunehmendem Kohlenstoffgehalte sogar zu.

4. Die isomeren intermediären Aether der Fettkohle u. Fettsäuren haben keinen gleichen Siedepunkt.

Diese Sätze folgen in einfacher und überzeugender Weise aus einer Betrachtung der nachfolgenden Zusammenstellung der von dem Vf. ausgeführten Siedepunktsbestimmungen:

	Chlorüre			Bromüre.			Jodüre			Fettalkohole			Fettsäuren		
	Siedep.	Diff.	Abnahme	Siedep.	Diff.	Abnahme	Siedep.	Diff.	Abnahme	Siedep.	Diff.	Abnahme	Siedep.	Diff.	Abnahme
Butyl	77,96	31,48		99,88	29,06		129,81	27,63		116,88	19,47		162,32	21,66	
Propyl	46,48	34,30	2,82	70,82	32,04	2,98	102,18	29,84	2,21	97,41	18,88	0,59	140,66	22,56	0,90
Aethyl	12,18			38,78			72,34			78,53			118,10		

	Benzoësäure-Aether			Essigäther			Propions.-Aether			Butters.-Aether		
	Siedep.	Diff.	Abnahme	Siedep.	Diff.	Abnahme	Siedep.	Diff.	Abnahme	Siedep.	Diff.	Abnahme
Butyl	247,32	17,85		124,30	22,32		145,99	23,55		167,77	21,35	
Propyl	229,47	18,31	0,46	101,98	24,98	2,66	122,44	23,64	0,09	143,42	22,35	1,01
Aethyl	211,16			77,00			98,82			121,07		

	Aethyläther			Propyläther			Butyläther		
	Siedep.	Diff.	Zunahme	Siedep.	Diff.	Zunahme	Siedep.	Diff.	Abnahme
buttersaurer	121,06	22,26		143,42	20,98		164,77	18,78	
propionsaurer	98,80		0,46	122,44		0,52	145,99		2,91
essigsaurer	77,00	21,80		101,98	20,46		124,30	21,69	

Isomere Aether.

$C_5H_{10}O_2$	Siedep.	Diff.	$C_6H_{12}O_2$	Siedep.	Diff.	$C_7H_{14}O_2$	Siedep	Diff.
			Essigs. Butyl	124,30	1,86			
Essigs. Propyl	101,98	3,18	Propions. Propyl	122,44		Propions. Butyl	145,99	2,57
Propions. Aethyl	98,80		Butters. Aethyl	121,01	1,43	Butters. Propyl	143,42	

Die Zahl der beobachteten Glieder innerhalb einer und derselben homologen Reihe ist noch so gering, dass man sich vor einer Verallgemeinerung der bis jetzt zum Ausdruck kommenden hüten muss. Ebenso lässt sich bis jetzt nicht erkennen, ob in dem Maasse der Ab- oder Zunahme der Siedepunktsdifferenzen irgend eine Gesetzmässigkeit waltet; die oben angeführten Sätze sind aber wohl begründet, und es folgt aus Allem, dass die Siedepunktsdifferenzen zwischen den Gliedern einer homologen Reihe durchaus nicht in einer so einfachen Beziehung zur Zusammensetzungsdifferenz derselben stehen, wie man seither annahm. Auf Grundlage der Siedepunktsbestimmungen des Vf's. darf man aber wenigstens so viel mit Bestimmtheit annehmen, dass der Siedepunkt nicht nur ein Ausdruck des relativen Verhältnisses aller Atome im chemischen Molekül ist, sondern auch in Beziehung zur Anordnung dieser Atome im chemischen Moleküle steht. (Ann. Chem. Pharm. **162**. 39.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Succinanilid, von N. Menschutkin. Diese Verbindung wird als Nebenproduct bei der Darstellung des Succinanils nach Laurent und Gerhardt erhalten. Nach der Vorschrift dieser Chemiker wird Bernsteinsäure unter Erwärmen in Anilin gelöst und einige Minuten erwärmt. Es bildet sich Succinanil und Succinanilid: ersteres wird durch Auskochen mit Wasser entfernt, letzteres ist darin unlöslich und wird aus Alkohol krystallisirt. Die Ausbeute ist sehr gering; so gaben z. B. 40 Grm. Bernsteinsäure und 70 Grm. Anilin blos 17 Grm. Succinanil und 22 Grm. Succinanilid. Das erhaltene Succinanilid ist nicht rein und hat keinen festen Schmelzpunkt (so z. B. 202—205°; 206—214°). Vf. hat es durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung (von Succinanil) gereinigt; das Succinanilid krystallisirt aus der Lösung beim Erkalten und wird nach dem Auswaschen aus Alkohol krystallisirt. Es ist unlöslich in Wasser; aus kochendem Alkohol krystallisirt es in breiten, stark glänzenden flachen Nadeln; der Schmelzpunkt liegt bei 226,5—227° (L. u. G. 220°). Das Succinanilid ist höchst beständig, so dass fast alle typischen Reactionen fehlen. Kali in wässriger sowie alkoholischer Lösung, salpetriger Säure sind ohne Einwirkung. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es, doch wird es bei Wasserzusatz unverändert ausgeschieden. Nur Salzsäure (bei 100° während einiger Stunden in zugeschmolzener Röhre) zerlegt es vollkommen in Bernsteinsäure u. Anilin. Bei trockner Destillation giebt es Anilin und Succinanil. (Ann. Chem. Pharm. **162**. 187.)

Ueber die Destillationsproducte des Zuckers mit Kalk, von R. Benedikt. Der Hauptbestandtheil der Destillationsproducte des Zuckers mit Aetzkalk ist zuerst von Fremy unter dem Namen Metaceton, $C_6H_{10}O$, beschrieben worden. Vf. fand, dass dasselbe isomer mit dem *Mesityloxyd* ist, sich aber von demselben durch seinen Siedep. (83—84°; Mesityloxyd 131°) als auch

durch seinen Geruch, der ein ketonartig aromatischer, nicht eigentlich pfeffermünzartiger ist wie der des Mesityloxydes, unterscheidet. Seine Bildung (aus dem Aceton) ist wie die des Mesityloxydes: $2\,C_3H_6O - H_2O = C_6H_{10}O$. Es verbindet sich nicht mit doppelt-schwefligs. Alkalien; Fünffach-Chlorphosphor bewirkt eine tief greifende Zersetzung. Die Einwirkung desselben erfolgt unter einer heftigen Wärmeentwickelung und liefert ein schwarzbraunes dickes Oel, welches sich bei der Destillation unter Entwickelung von viel Salzs. und Hinterlassung eines starken kohligen Rückstandes so zersetzt, dass nur einige Tropfen einer bräunlich gefärbten dünnflüssigen rauchenden Flüssigkeit erhalten werden konnten. Schwarz, der sich gleichfalls mit der Untersuchung der Zersetzungsproducte des Zuckers mit Kalk beschäftigte, isolirte aus dem Rohgemenge ebenfalls die hier beschriebene Partie, nachdem er mit Kali und durch Destillation gereinigt hatte. Durch Gottlieb schon weiss man und Schwarz hat es bestätigt, dass man durch Oxydation des Metacetons Ameisens., Essigs. und Metaceton- (Propion-)säure erhält. Schwarz hatte auch gefunden, dass durch wasserfreie Phosphorsäure der Kohlenwasserstoff C_6H_8 entsteht, ein benzolartig riechendes Oel, dessen Zusammensetzung er durch die Analyse ermittelt hatte. Vf. hat jedoch ohne Erfolg versucht, durch Jodwasserstoff, Natrium und Brom neue Derivate zu erhalten. Der Jodwasserstoff und das Brom liefern harzartige, nicht weiter zu reinigende Producte, das Natrium entzieht dem Oele den Sauerstoff nur sehr unvollständig u. gleichfalls unter Verharzung des grössten Theiles der Substanz. — Eine zweite Verbindung, welche aus dem Rohproducte rein abzuscheiden gelang, gab bei der Analyse und Dampfdichtebestimmung Zahlen, welche der Formel $C_9H_{14}O$ entsprechen. Es ist eine ölige, bei 208—212° siedende Flüssigkeit, isomer mit dem Phoron und dem Camphren, ohne jedoch mit einer dieser Verbindungen identisch zu sein. Es besitzt einen süsslich aromatischen, etwas an Bittermandelöl erinnernden Geruch und verhält sich dem Metaceton gleich gegen Fünffach-Chlorphosphor, Jodwasserstoff, Natrium. Durch Oxydation mit chromsaurem Kali u. Schwefels. konnte nur Essigsäure erhalten werden. Mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt, entstand ein schwach petroleumartig riechender Kohlenwasserstoff, dessen Analyse und Dampfdichtebestimmung annähernd der hier auch wahrscheinlichsten Formel entspricht. Dieser Kohlenwasserstoff ist indessen weder mit dem Mesitylen, noch mit dem Cumol identisch, wie vergleichende Versuche zeigten. Für die vorige. dem Phoron isomere Verbindung *(Isophoron)* lässt sich wohl keine andere Entstehung denken als $3\,C_3H_6O - 2\,H_2O = C_9H_{14}O$.

Die beiden Verbindungen *Metaceton* und *Isophoron* sind die Hauptproducte des Zuckers durch Aetzkalk in der Hitze. Die Menge der flüssigen Producte ist, verglichen mit den gleichzeitig entwickelten Gasmengen, welche grossentheils aus brennbaren Kohlenwasserstoffen bestehen, sehr gering. Man wird der Wahrheit am nächsten kommen, wenn man annimmt, der Zucker zersetze sich unter diesen Umständen nach folgender Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 = C_3H_6O + 2\,CO_2 + CH_4 + H_2O.$$

Aus dem primär gebildeten Aceton entstünden dann durch den Einfluss der Basis aus dem sich sehr hoch erhitzenden Gemische die vorhin beschriebenen Producte, die aus mehreren Molekülen Acetone durch Wasserverlust gebildet sind. Die am höchsten siedenden Antheile, die Vf. nicht näher untersuchen konnte, mögen noch höhere Condensationsproducte dieser Art enthalten. Ist die Zersetzung des Zuckers durch Kalk einmal eingeleitet, so schreitet sie rapid fort, und selbst die beste Kühlung verhindert nicht, dass die entweichenden Gase einen Theil der flüssigen Destillationsproducte mitreissen und man dadurch Verluste erleidet. Die Kalkrückstände sind überdies von Kohle durchsetzt und grau. Lässt man das entwickelte Gas durch Wasser und Aetzlauge streichen und fängt es in einem Gasometer auf, so hat es seine frühere Eigenschaft, beim Anzünden zu leuchten, verloren, und brennt nunmehr mit weingeistartiger Flamme. Brom vermindert das Volum des so gereinigten Gases fast gar nicht und es besteht in der That wesentlich nur aus Sumpfgas und etwas atmosphärischer Luft. (Ann. Chem. Pharm. **162**. 303.)

Ueber Rufiopin, von C. Liebermann u. C. Chojnacki. Die Vff. geben eine ausführlichere Mittheilung über den in einer früheren Notiz (C.-Bl. 1871. 212) behandelten Gegenstand. Den dort angeführten Thatsachen ist noch folgendes hinzuzufügen. Der Farbstoff, welcher durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Opiansäure entsteht, heisst Rufiopin. Da dasselbe bei der Reduction unzweifelhaft Anthracen liefert, so findet bei der Bildung desselben gerade wie bei der der Rufigallussäure eine Zusammenlagerung zweier carboxylirter Benzolreste zu einer Anthracengruppe statt. Seinem ganzen Verhalten nach schliesst sich das Rufiopin den Anthracenfarbstoffen auf's engste an, von denen jetzt folgende Reihe bekannt ist:

$C_{14}H_8O_3$ Monooxyanthrachinon
$C_{14}H_8O_4$ Alizarin (Chrysophansäure?)
$C_{14}H_8O_5$ Purpurin (Frangulinsäure?)
$C_{14}H_8O_6$ Rufiopin (Pseudopurpurin?)
$C_{14}H_8O_8$ Rufigallussäure.

Hemipinsäure giebt beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure denselben Farbstoff wie Opiansäure. Da die Bildung der Rufigallussäure aus Gallussäure sich nach $2(C_7H_6O_5) - 2\,H_2O = C_{14}H_8O_8$ vollzieht, so schien die Entstehung des Farbstoffes aus Opiansäure in der Weise wahrscheinlich, dass durch die oxydirende Wirkung der conc. Schwefelsäure unter SO_2- und CO_2-Entwickelung das Methyl aus den beiden Methylgruppen und das zu CO_2 oxydirte CO abgespalten werden:

$$C_6H_2\left\{\begin{matrix}(\Theta CH_3)_2\\ C\Theta\Theta H\\ C\Theta\Theta H\end{matrix}\right. + 5\,S\Theta_3 = C_6H_3\left\{\begin{matrix}(\Theta H)_2\\ C\Theta\Theta H\end{matrix}\right. + 3\,C\Theta_2 + 5\,S\Theta_2 + 2\,H_2\Theta.$$

Opiansäure — Hypogallussäure

und dass dann die Condensation gerade wie bei der Rufigallussäure verlaufen würde:

$$2\,(C_7H_6\Theta_4) - 2\,H_2\Theta = C_{14}H_8\Theta_6$$

Hypogalluss. — Rufiopin.

Da es nun den Vff. darauf ankam, diese Hypothese an der Hypogallussäure selbst zu beweisen, so haben sie Hemipinsäure, welche nach WÖHLER's Verfahren dargestellt war, mit Jodwasserstoffsäure erhitzt. LIECHTI (C.-Bl. 1870. 345) bestreitet bekanntlich, dass die hierbei entstehende eisenbläuende Säure, welche MATTHIESSEN und FOSTER Hypogallussäure nennen, die Formel $C_7H_6\Theta_4$ besitzt; nach ihm bilden sich gleichzeitig zwei isomere, um zwei H-Atome ärmere Säuren, $C_{14}H_{10}\Theta_8$, die *Opin-* und *Isopinsäure*, welche im Krystallwassergehalte und in der Nuance ihrer Färbung mit Eisenchlorid verschieden sind.

Die Ausbeute an diesen Säuren ist, wie auch aus LIECHTI's Arbeit hervorgeht, sehr gering, u. es ist den Vff. nicht gelungen, die Opin- u. Isopins. mit Sicherheit von einander zu trennen. Ueberhaupt scheint den Vff. dieser Theil von LIECHTI's Arbeit der Wiederholung bedürftig. Diejenige Säure, welche in ihren Eigenschaften mit den von MATTHIESSEN und FOSTER für Hypogallussäure und von LIECHTI für Isopins. angegebenen nahezu übereinstimmte, wurde mit conc. Schwefelsäure erwärmt. Hierbei tritt aber Gasentwickelung unter Zerstörung der Substanz ein, eine Bildung von Farbstoff wurde nicht wahrgenommen. Der negative Verlauf dieses Versuches widerlegt nicht die oben ausgesprochene Ansicht von der Bildung des Rufiopins. Er scheint nur anzudeuten, dass die erste Condensation zur Bildung des Farbstoffes aus Opian- oder Hemipins. stattfindet, ehe die Methylgruppen völlig abgespalten sind, und dass diese erst im weiteren Verlaufe der Reaction zerstört werden. Hiermit steht wahrscheinlich auch die geringe Ausbeute an Rufiopin aus diesen Säuren im Zusammenhang. (Ann. Chem. Pharm. **162.** 321.)

Ein Isomeres des Anthrachinons, von SCHÜTZENBERGER. Vf. hat bei der Wiederholung der Versuche von GRAEBE und LIEBERMANN die Entstehung eines isomeren *Anthrachinons* beobachtet, welches in schönen rothen, dem Alizarin ähnlichen Nadeln sublimirt, sich von letzterem aber durch seine Unlöslichkeit in Kali und Ammoniak unterscheidet. Der Körper verwandelt sich in gelbes Anthrachinon, wenn man seinen Dampf auf 300° erhitzt. Es entsteht dabei Salpeters. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **17.** 2.)

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Cellulose; von TERREIL. Man taucht die Cellulose in eine einprocentige Auflösung von Jodkalium und nach dem Trocknen in conc. Schwefels. Durch darauf folgendes Waschen im Wasser wird die Cellulose blau. Diese blaue Substanz ist verschieden von der Jodstärke; unter dem Mikroskop zeigt sie blaue u. rothe Kügelchen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **17.** 3.)

Darstellung von organischen Chlorverbindungen, nach GRIMAUX. Vf. bedient sich zur Darstellung derselben einer Lösung von Chlor in Chloroform. (1 Kgrm. desselben löst nach vorläufigen Beobachtungen bei 0° 280 Grm. Chlor und bei 10° 250 Grm.) Diese Lösung verwandelt das *Benzol in Hexachlorid*, $C_6H_6Cl_6$. u. das *Naphtalin in Tetrachlorid*, $C_{10}H_8Cl_4$, welche sehr leicht zu reinigen sind. (Ber. Chem. Ges. **5.** 222.)

Darstellung von Oxymaleïnsäure, nach BOURGOIN. Man erhält dieselbe, wenn man Brommaleïnsäure mit brommaleïnsaurem Silber erhitzt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **17.** 2.)

Ueber Isopropyläther, von R. SILVA. *Ameisensäure-Isopropyläther*, $CH\Theta_2.C_3H_7$, durch Einwirkung von Jodisopropyl auf essigs. Kupfer. Siedet bei 67° (Barometerstand 447 Mmtr.) *Isopropylcyanat*, $C\Theta N.C_3H_7$, durch Einwirkung von Jodisopropyl auf cyans. Silber. Siedet bei 74—75°. *Milchsäure-Monoisopropyläther*, $C_3H_4(\Theta H)\Theta_2.C_3H_7$, durch Erhitzen von Milchsäure mit Isopropylalkohol. Siedet bei 155—158°. *Milchsäure-Diisopropyläther*, $C_3H_4\Theta_3.(C_3H_7)_2$, durch Einwirkung von Jodisopropyl auf die Natriumverbindung des vorhergehenden Aethers. Siedet bei 155—158°. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **17.** 97.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 44. **Chemisches Central-Blatt.** 30. October 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber einige Condensationsproducte des Aldehyds, von Aug. Kekulé. (Schluss folgt.) — Kleine Mittheilungen. — Anzeiger.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Fr. Weber, Ueber die *Verdichtung der Gase an der Oberfläche fester Körper*. Vf. hat die Verdichtung, welche Wasserstoff, Luft, Kohlensäure und schweflige Säure nahe u. auf der Oberfläche des Glases erfahren, untersucht. Es wurde bestimmt, wie viel die „Wandschichten" der genannten Gase bei 0° mehr an Gas enthalten als bei 100°. Hierbei ergab sich, dass bei der Erwärmung von 0° auf 100° die von den Wandschichten der genannten Gase abgeworfenen Gasmengen nur von der Dichte der Gase abhängen: es sind diese Gasmengen genau proportional den Quadratwurzeln der Dichte, also umgekehrt proportional der mittleren Geschwindigkeit der Gasmoleküle. (Naturforscher-Versamml. zu Leipzig; Physikalische Section.)

O. E. Meyer und **Springmühl**, Ueber *Transpiration der Gase*. Die Vff. haben durch ihre Versuche die Gültigkeit des Poiseuille'schen Gesetzes auch für Gase nachgewiesen. Besondere Beobachtungen bestimmten den Einfluss der Temperatur; die Reibungsconstante der Luft wächst in etwas geringerem Verhältnisse wie der Ausdehnungscoëfficient angiebt, etwa ¾ desselben. Die Transpiration chemisch verschiedener Gase in einander zeigte, dass das Dalton'sche Gesetz in der üblichen Form, dass verschiedene Gase nicht auf einander drücken sollten, unrichtig ist. (Naturf.-Vers. zu Leipzig.)

Favre, Ueber das *Quecksilbercalorimeter*. (Ann. Chim. Phys. [4] **27**. 265.)

Hankel, Ueber die *thermoelektrischen Erscheinungen an den Krystallen*. (Naturf.-Vers. zu Leipzig.)

H. Helmholtz, Ueber die *galvanische Polarisation des Platins*. Bei der Anwendung des Gesetzes von der Erhaltung der Kraft auf die hydroelektrischen Ströme tritt die Folgerung ein, dass bei constanten Strömen, welche keine weitere Arbeit zu verrichten haben, die in der galvanischen Leitung entwickelte Wärme dem Wärmeäquivalent der gleichzeitig stattfindenden elektrolytischen Processe gleich sei. Wird aber noch anderweitige Arbeit geleistet, so muss diese, selbst wieder in Wärme übergeführt, mit der vorher vom Strome entwickelten Wärme zusammen dem genannten chemischen Wärmeäquivalente gleich sein. Ist der Strom gezwungen, eine Wasserzersetzung auszuführen, so zieht sich deren chemisches Wärmeäquivalent von dem der elektrolytischen Processe in der treibenden galvanischen Batterie ab. Da nun die Quantität der elektrolytischen Umsetzungen in jeder einzelnen Zelle von Faraday's elektrolytischem Gesetze beherrscht wird, so kann Wasserzersetzung nur zu Stande kommen, wenn die elektrolytischen Processe der Batterie, berechnet nach ihren elektrolytischen Aequivalenten, zusammen mehr Wärme erzeugen können, als das im Voltameter erzeugte Knallgas. Dies ist auch wirklich der Fall. Es sind etwa 1¾ Daniell'sche Elemente nöthig, um dauernde Wasserzersetzung zu unterhalten, was mit der Berechnung der Wärmeäquivalente stimmt. Wenn aber nur ein Daniell'sches Element angewendet wird, so ist ohne Störung des elektrolytischen Gesetzes keine Wasserzersetzung möglich.

Der in der Verbindung von einem Daniell'schen Elemente und einem Voltameter mit

Platinplatten, die in verdünnte Schwefelsäure tauchen, vor sich gehende Strom bringt statt der sichtbaren Zersetzung Polarisation der Platinplatten hervor, welche in Beziehung auf die Arbeitsverhältnisse als eine mit Aufspeicherung von potentieller Energie verbundene neue Anordnung der Atome der Flüssigkeit angesehen werden kann, wobei die voltametrische Zelle als ein Condensator von ungeheurer Capacität erscheint. Dann müsste aber das bei der Erzeugung der Polarisation verloren gegangene Quantum (Zeitintegral) des elektrischen Stromes wieder gewonnen werden können in dem Depolarisationsstrome, welcher entsteht, wenn man die Platinplatten des Voltameters unter sich leitend verbindet. Das ist bei den bisherigen Versuchen aber durchaus nicht der Fall.

Da der Vf. selbst und andere Beobachter hierbei schon längst den Einfluss des im Wasser aufgelösten atmosphärischen Sauerstoffes erkannt hatten, so verband er das Voltameter mit einer Quecksilberpumpe, in der er wochenlang durch immer erneutes Auspumpen den atmosphärischen Sauerstoff zu entfernen suchte. Es gelang ihm dies so vollständig, dass die Flüssigkeit des Voltameters unter dem negativen Drucke von 40 Mmtr. Quecksilber noch nicht zerriss. Dennoch blieb das Uebergewicht des polarisirenden über den depolarisirenden Strom bestehen. Das konnte von einer nicht elektrolytischen Leitung im Wasser herrühren, die auch Faraday angenommen, wenn auch wohl nicht genügend erwiesen hatte, und die ja auch im Eise existirt. Andere Versuche zeigten ihm aber, dass noch eine andere Möglichkeit für die Uebertragung der Elektricität von einer Platinplatte zur anderen bestand, die bisher nicht berücksichtigt ist und eine bedeutende Rolle spielen kann. Es fand sich nämlich die Stärke und Dauer des Stromes abhängig von der Wasserstoffsättigung der beiden Platten in solchem Grade, dass, wenn er absichtlich die Flüssigkeit und die Platten mit Wasserstoff möglichst sättigte, sich das Voltameter für schwache Ströme stundenlang wie eine Zelle mit unpolarisirbaren Elektroden verhielt. Die Wasserstoffsättigung erzielte Vf. dadurch, dass er die Flüssigkeit unten mit zinkhaltigem Quecksilber schloss und Tage lang eine schwache Wasserstoffentwickelung von den beiden Platinplatten unterhielt, während der elektrolytische Sauerstoff Zink des abschliessenden Quecksilbers auflöste. Es konnten dann Ströme, welche in 24 Stunden 60 Milligrm. Silber elektrolytisch lösen und niederschlagen, einen Tag lang durch das Voltameter gehen ohne Verminderung ihrer Stärke und ohne mehr als eine eben merkliche Spur von Polarisation zu erzeugen.

Die Erklärung scheint dem Vf. darin zu liegen, dass, wenn unter diesen Umständen der Strom elektrolytisch O und H zu den Elektroden führt, das O sich mit dem im Wasser gelösten und von Platin absorbirten H wieder zu Wasser vereinigt, und das schliessliche chemische Ergebniss dieser Elektrolyse nur ist, dass statt des freien H an der einen Elektrode, das sich mit O verbunden, jetzt freies H in grösserer Menge an der anderen Elektrode zu finden ist. Das Resultat ist keine chemische Zersetzung, sondern nur eine andere räumliche Vertheilung des aufgelösten Wasserstoffes. Dasselbe findet im entgegengesetzten Sinne statt, wenn freier Sauerstoff in der Flüssigkeit ist; aber der Versuch zeigt, dass der Wasserstoff, wahrscheinlich wegen der von Graham nachgewiesenen Fähigkeit desselben, in das Platin einzudringen, ausserordentlich viel wirksamer ist als der Sauerstoff.

Vf. schlägt für diesen Vorgang den Namen *elektrolytische Convection* der Flüssigkeitsbestandtheile vor. Diese vermittelt die Elektricitätsleitung durch die Flüssigkeit ebenso gut, wie die elektrolytische Zersetzung. Die elektrolytisch übergeführten Atome muss man sich zwar als durch die Elektricität festgehalten vorstellen, so lange sie noch nicht ausgeschieden sind; sobald dies aber für das H unter Vereinigung des von ihm getrennten O mit vorher freiem H geschehen ist (oder umgekehrt für das ausgeschiedene O), so ist jenes H frei, sich nach den Gesetzen der Diffusion in der Flüssigkeit wieder zu vertheilen und schliesslich auch wieder zur anderen Elektrode zurückzukehren. Ein solcher Strom braucht also kein Ende zu haben. Geschieht das Freiwerden des H sehr schnell, so scheidet es sich, namentlich unter vermindertem Drucke, auch wohl gasförmig aus. So kann man bei H beladenen Platinplatten des Voltameters durch ein Daniell'sches Element vorübergehend Wasserstoffentwicklung hervorrufen, welches letztere schon von Poggendorff bemerkt ist. Wo die in der Flüssigkeit aufgelösten Gase eine Rolle spielen, ist ein charakteristisches Kennzeichen, dass Bewegung der Flüssigkeit den Strom verstärkt. Aber auch wenn alles Gas aus der Flüssigkeit entfernt ist, kann Wasserstoff von dem Platin absorbirt sein, und macht dann dieselben Erscheinungen möglich; nur hat dann die Bewegung der Flüssigkeit gar keinen Einfluss mehr auf die Stärke des Stromes. In diesen Fällen wird der Strom bei längerer Dauer auch für ein empfindliches astatisches Galvanometer sehr klein, der Vf. hat ihn indessen nie ganz aufhören sehen, und sieht für jetzt keine andere Erklärung für diesen schwachen dauernden Strom, als die, dass dann nicht elektrolytische Leitung der Elektricität des Wassers stattfindet. Der Depolarisationsstrom ist kurze Zeit stark, sinkt schnell, wird endlich sehr schwach, lange bevor der in die eine Platte zusammengedrängte Wasserstoff ganz zurückgekehrt ist. Nach Berechnung eines Versuches würde bei Fortsetzung des Versuches es mindestens $1^1/_2$ Jahre dauern müssen, ehe dieser Rest des Depolarisationsstromes die gleichmässige Vertheilung des Wasserstoffes zwischen beiden Platten wieder herstellen könnte. Sowohl bei diesen Strömen, welche durch das allmälige Zutreten des

die Platten durchdringenden Wasserstoffes an deren Oberfläche unterhalten werden, als auch solchen, bei denen die Diffusion eines der Bestandtheile der Flüssigkeit eine Rolle spielt, ist es charakteristisch, dass der Strom fast unabhängig vom Widerstande der Leitung wird. Selbst bei Einschaltungen bis zu 100 Meilen Telegraphendraht in Siemens älteren Widerstandsmessern kehrt der Strom nach wenigen Secunden auf dieselbe Stärke zurück, die er ohne Einschaltung hat. Unter denselben Umständen verstärkt jede Unterbrechung des Stromes denselben vorübergehend. (Naturf.-Versamml. zu Leipzig; Physikal. Section.)

F. Hoppe-Seyler, Ueber die *Lichterzeugung durch Bewegung der Atome.* (Pogg. Ann. **147**. 101.)

K. B. Hofmann, Ueber die *Spectral-Erscheinungen des Phosphorwasserstoffes und des Ammoniaks.* (Pogg. Ann. **147**. 92.)

M. Th. Edelmann, Ueber eine neue Methode der *objectiven Darstellung von Metallspectren.* Mit Hülfe eines einfachen Apparates wird durch einen Hohlcylinder von Bunsen'scher Kohle eine Knallgasflamme brennen gelassen, nachdem vorher der Hohlraum dieses Cylinders mit einer Mischung des gewünschten Metallsalzes und pikrins. Ammoniaks mittels Weingeistes zu einem Breie angerührt, ausgekleidet wurde. Die aus dem Kohlencylinder hervorkommende Knallgasflamme ist für genügend lange Zeit ausserordentlich intensiv gefärbt und eignet sich zur Objectivdarstellung der Metallspectren vollständig. Die Metalle, mit welchen der erläuterte Versuch gelang, sind Na, Fl, In, Sr, Ba, Ca, Cu, Bi. Die für den Versuch nöthigen Vorrichtungen sind aus dem physik.-mech. Institute von M. Th. Edelmann, München, zu beziehen. (Naturf.-Vers. zu Leipzig.)

Arth. Schuster, *Spectrum des Stickstoffes.* Vf. zeigt durch seine Untersuchung 1. dass reiner Stickstoff nur ein Spectrum zeigt, 2. dass dies das Linienspectrum ist und 3. dass die cannelirten Streifen des Spectrums erster Ordnung den Oxyden des Stickstoffes angehören, die sich unter dem Einflusse des elektrischen Funkens bilden. (Poggend. Ann. **147**. 106.)

Hankel, Ueber die *Absorption des Natriumlichtes in der eigenen Flamme.* Bei schwacher Flamme erscheinen in dem Spectralapparate die beiden Natriumlinien hell und scharf, bei stärkerer Hitze dagegen erscheinen sie breit und sind von einem schwarzen Streifen durchzogen. Es erklärt sich dies Phänomen aus der Absorption des Natriumlichtes in seiner eigenen Flamme. Beim Vergleichen mit Sonnenlicht fällt die Frauenhofer'sche Linie D mit dem schwarzen Streifen zusammen. Aehnlich ist es bei Lithion. (Naturf.-Versamml. zu Leipzig; Physik. Section.)

P. Secchi, *Spektroskopische Untersuchungen über die Sonne.* (C. r. **75**. 749.)

4. Organische Chemie.

A. Le Bel beschreibt eine Einrichtung, um in vortheilhafter Weise die *pyrogenen Kohlenwasserstoffe zu fractioniren.* (Bull. Soc. Chim. **18**. 147.)

L. Henry, Untersuchungen über die *ätherartigen Abkömmlinge der mehratomigen Alkohole und Säuren.* I. Theil. Ueber verschiedene ätherartige Nitroderivate: Mononitroglykol (oder Aethylen-Mononitrin), Dinitroglykol, Chlornitroglykol, Bromnitroglykol, Acetonitroglykol, Propylendinitrin und Propylenchlornitrin, Amylendinitrin und Amylenchlornitrin. (Ann. Chim. Phys. [4] **27**. 243; C.-Bl. 1871. 642.)

Ossikovsky und **Barbaglia**, Ueber das *Aethyl-Acetyloxamat.* Wenn man 2 Mol. geschmolzenes Acetamid mit 1 Mol. Aethylchloroxalat mischt, so tritt Temperaturerhöhung ein; erwärmt man hierauf so lange, als sich noch Chlorwasserstoffsäure entwickelt u. lässt dann erkalten, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer aus Krystallnadeln bestehenden festen Masse. Dieses Product, mit Aether erschöpft, hinterlässt einen Rückstand von Acetamid mit etwas Chlorwasserstoff-Acetamid; die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers eine klebrige Flüssigkeit von saurer Reaction. Dieselbe zeigt nach dem Trocknen in einem Luftstrome folgende Reactionen: Sie wird durch eine Auflösung von Chlorcalcium nicht gefällt, entwickelt beim Erhitzen mit conc. Natronlauge Ammoniak, zeigt auf Zusatz von salpeters. Silber sehr schwache Opalescenz, welche durch Zusatz von Salpetersäure nicht verschwindet und giebt, mit siedendem Wasser behandelt, eine reichliche Entwicklung von Essigäther, während nach dem Eindampfen saures oxals. Ammonium hinterbleibt:

$$\begin{array}{c} \text{CO—HN—CO—CH}_3 \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} + 2\,\text{H}_2\text{O} = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} + \begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COONH}_4 \end{array}$$

Aethyl-Acetyloxamat. — Aethylacetat. — Saures Ammoniumoxalat.

Wenn man das erste Product der Reaction zu destilliren versucht, so zersetzt es sich unter Abscheidung von Kohle, während gleichzeitig erst der Geruch nach Essigäther und sodann

nach Acetamid auftritt. Nach längerer Aufbewahrung scheiden sich Krystalle von der obigen Formel: $ӨOӨC_2H_5$—$ӨӨ$.HN.$ӨӨ$.$ӨH_3$, ab. (Bull. Soc. Chim. **18.** 160.)

7. Analytische Chemie.

C. Scheibler berichtet über die schön krystallisirende, luftbeständige, weder verwitternde, noch hygroskopische *Traubenzucker-Chlornatrium-Verbindung:* $2\,Ө_6H_{12}Ө_6,NaCl + H_2Ө$, zur Titerstellung der Fehling'schen Lösung. Man erhält die Verbindung leicht, wenn man nur möglichst dextrinfreien Traubenzucker verwendet und die conc. Kochsalz-Traubenzuckerlösung lange Zeit stehen lässt. Die Lösung pflegt nach einiger Zeit eine Schimmeldecke zu bekommen und an derselben finden sich dann meist, an Pilzfäden in der Flüssigkeit schwebend, prachtvolle, allseitig ausgebildete Krystalle; der grössere Theil aber findet sich am Boden des Krystallisationsgefässes. (Naturf.-Vers. zu Leipzig; Chemische Section.)

R. Schneider, Ueber das Verhalten *einiger Alkaloide gegen Zucker u. Schwefelsäure.* Bekanntlich hat Schultze schon vor langer Zeit nachgewiesen, dass die sog. Proteïnstoffe bei der Berührung mit Zucker und Schwefelsäure schön violetroth gefärbt werden. Ferner zeigen nach Schultze's Beobachtungen die fetten Oele ein den Proteïnstoffen ganz ähnliches Verhalten. Vf. hat nun kürzlich beobachtet, dass auch Morphin sich bei Berührung mit Zucker und Schwefelsäure in sehr charakteristischer Weise, und zwar prachtvoll purpurroth färbt. Diese Beobachtung hat ihn veranlasst, alle wichtigeren Alkaloide, mit Ausnahme derjenigen, die wie Papaverin, Solanin und Veratrin schon durch Schwefelsäure allein intensiv gefärbt werden, auf ihr Verhalten gegen Zucker und Schwefelsäure zu untersuchen. Einige derselben zeigen ein charakteristisches Verhalten, andere zeigen sich indifferent. Die Untersuchungen werden ausgedehnt auf Morphin und die übrigen Opiumbasen, die sämmtlichen Chinabasen, Strychnin und Brucin, Atropin, Colchicin, Emetin, Pikrotoxin, Aconitin, Delphinin, Chelerythrin und Chelidonin. (Pogg. Ann. **147.** 128.)

A. Rénard, Prüfung des *Olivenöles* auf eine Verfälschung mit *Erdnussöl.* Das Erdnussöl, welches aus dem Samen von *Arachis hypogaea* gewonnen wird, enthält eine bei 75° C. schmelzende fette Säure (Arachinsäure). Eine Beimengung desselben im Olivenöle wird folgendermassen aufgefunden: 10 Grm. des verdächtigen Oeles werden mit Natronlauge verseift, die Seife mit Salzsäure zersetzt, die dabei ausgeschiedenen Fettsäuren in 50 C.-C. Weingeist von 90 p. c. aufgelöst und die Lösung mit Bleizucker gefällt. Hierauf behandelt man den Niederschlag mit Aether, um das ölsaure Bleioxyd zu entfernen, zersetzt den nunmehr aus palmitins. und arachins. Bleioxyd bestehenden Rückstand mit Salzsäure, löst die dabei ausgeschiedenen Fettsäuren wieder in 50 C.-C. Weingeist von 90 p. c. in der Wärme und lässt erkalten. War das Olivenöl mit Erdnussöl verfälscht, so sieht man bald zahlreiche Krystalle der Arachinsäure sich ausscheiden, welche man auf einem Filter sammelt und zuerst mit 10—20 C.-C. Weingeist von 90 p. c. u. dann mit solchem von 70 p. c. wäscht; darauf giesst man in das Filter kochenden absoluten Weingeist, um die Arachinsäure wieder zu lösen, fängt die Lösung in einer titrirten Schale auf, lässt sie darin eintrocknen u. wägt. Dem so erhaltenen Gewichte der Arachinsäure hat man dann noch diejenige Menge hinzu zu addiren, welche durch die angewandten 60—70 C.-C. 90 grädigen Weingeistes in Lösung geblieben ist und die zu bestimmen keine Schwierigkeit darbietet, wenn man weiss, dass 100 Thle. 90 proc. Weingeistes bei +20° C. 0,045 Thle., und bei +15° C. 0,022 Thle. Arachinsäure auflösen. Ob die erhaltene Fettsäure wirklich Arachinsäure ist, darüber entscheidet der Schmelzpunkt, als welchen man aber nicht den der reinen Arachinsäure (75°) erwarten darf, sondern nur 70—71°, weil man sie hier mit Palminsäure verunreinigt erhält. Um aus dem Gewichte der Arachinsäure die Menge des im Olivenöle enthaltenen Erdnussöles zu berechnen, multiplicirt man das Resultat der Analyse mit 22. Vf. hat nämlich gefunden, dass das Erdnussöl durchschnittlich $^1/_{22}$ Arachinsäure enthält. (Wittsteins Vrtljschr. **21.** 571.)

8. Technische Chemie.

A. de Hemptinne, Neues *Verfahren zum Concentriren der Schwefelsäure* (unter vermindertem Drucke). Unter Anwendung eines Vacuumapparates gelingt es, die Schwefels in Gefässen von Blei zu concentriren, da dieses Metall nicht merklich angegriffen wird, wenn die Temperatur 200—205° nicht überschreitet. (Pol. Journ. **205.** 419.)

H. Schwarz, *Analyse krystallisirten und amorphen Flaschenglases.* Aus der Fr. Siemens'schen Glashütte in Dresden hatte Vf. eine Sammlung von Glaskrystallen erhalten, welche sich theilweise in kugeligen, wavellitartigen Massen innerhalb einer durchsichtigen amorphen Glasmasse ausgeschieden hatten. Die Analysen ergaben folgende Zusammensetzungen:

	Krystalle.	Sauerstoff.	Amorphes Gas.	Sauerstoff.
Kieselsäure	58,65 p. c.	31,25 p. c.	59,33 p. c.	31,62 p. c.
Thonerde	7,22	3,36	7,69	3,18
Eisenoxyd	2,03	0,61	1,89	0,56
Manganoxydul	5,68	1,27	6,30	1,42
Kalk	15,18	4,39	14,13	4,04
Magnesia	0,31	0,12	0,35	0,14
Natron	9,97	2,57	9,70	2,50
Kali	1,03	0,17	1,36	0,23

Hieraus berechnet sich für die Krystalle annähernd die Formel $16 SiO_3 + 2 Al_2O_3 + 13 RO$, für das amorphe Glas $17 SiO_3 + 2 Al_2O_3 + 13 RO$. Es ist augenscheinlich kein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Glassorten in der Zusammensetzung vorhanden. (Polyt. J. **205**. 422.)

H. Schwarz, *Thonerde-Goldpurpur*. Bekanntermassen nimmt man in neuerer Zeit allgemein an, dass der Cassius'sche Goldpurpur aus sehr fein vertheiltem Golde besteht, welches innig mit Zinnoxydhydrat gemischt ist. Vf. hat einen freilich sehr hellen, auf Porcellan sich gut einbrennenden Rosapurpur erhalten, als er eine verdünnte Thonerde-Natron-Lösung mit etwas verdünnter Goldchloridlösung mischte. Die gefällte Thonerde vermischte sich innig mit dem gleichzeitig niederfallenden Goldoxyde. Beim Trocknen u. Glühen wurde die Masse schön hellroth, eine Farbe, die sie auch nach dem Einbrennen mit Bleifluss beibehielt. (Pol. J. **205**. 426.)

F. Kessler, Untersuchungen über den *Bessemerprocess*. Vf. hatte Gelegenheit, mehrere Analysen der chemischen Vorgänge des Bessemerprocesses anzustellen. Es waren zu verschiedenen Zeiten Proben aus dem Converter genommen und analysirt worden:

	A						B					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Graphit	2,41	0,75	0,02	0,02	0,01	0,02	2,52	0,14	0,04	0,01	0,00	0,00
Kohlenst.	0,62	2,42	3,17	1,59	0,18	0,19	1,06	3,65	3,53	2,47	0,29	0,45
Silicium	2,41	1,26	0,27	0,03	0,01	0,16	1,875	1,20	0,648	0,067	0,021	0,083
Phosphor	0,130	0,110	0,135	0,13	0,14	0,15	0,100	0,106	0,096	0,097	0,109	0,104
Schwefel	0,024	0,010	0,007	0,013	0,023	0,021	0,372	0,069	0,061	0,077	0,113	0,080
Mangan	2,45	0,70	0,19	0,12	0,06	0,22	1,04	0,23	0,08	0,06	0,05	0,34

In Bezug auf die Analysen unter A weiss Vf. über die Zeit, in welcher die Proben II.—IV. der Zwischenproducte genommen worden sind, nichts Näheres anzugeben. Unter B bezeichnet I. Eisen von Kupolofen; II. Probe nach 4 Minuten; III. beim Beginne der zweiten Periode; IV. aus der Mitte der zweiten Periode; V. vor dem Einlassen des Spiegeleisens; VI. das fertige Metall. Es ist hierbei beachtenswerth, dass im Anfange des Processes die Gesammtmenge des Kohlenstoffes (in Folge der lebhaften Oxydation anderer Bestandtheile) relativ zunimmt; erst nachdem das Silicium beinahe verschwunden ist, beginnt auch der Kohlenstoff oxydirt zu werden. Ueber den Phosphorgehalt lässt sich allerdings mit nur geringer Wahrscheinlichkeit folgern, dass derselbe in dem mittleren Stadium des Processes einigermassen vermindert wird, wogegen er sich im Anfange wohl durch vorzugsweise Oxydation anderer Bestandtheile relativ, und zum Schlusse durch die aus der Schlacke eintretende Reduction absolut vermehrt, so zwar, dass der Phosphorgehalt des Endproductes wieder über dem des Roheisens steht, welches Gesammtresultat ja auch durch viele andere Versuche bereits ermittelt ist. Endlich tritt als bisher noch nicht bekannt aus des Vf's. Analysen das Verhalten des Schwefels hervor. Dieser zeigt im Anfange eine rapide Abnahme, während sein Gehalt von den mittleren Stadien des Processes bis zum Einsatze des Spiegeleisens wieder zunimmt. Offenbar beruht dies nur darauf, dass ein Theil des Schwefels in der Schlacke als Schwefelmetall gelöst bleibt und in den späteren Stadien aus der Schlacke in und durch das Eisen reducirt wird. Es geschieht hier also keineswegs das, was Wedding beim Herdfrischprocess wenigstens annimmt: dass der Schwefel zu schwefliger Säure verbrenne. Dagegen lässt sich eine Analogie mit dem Puddelprocesse nachweisen in dem hierbei nie fehlenden Schwefelgehalte aller, selbst noch der Schweissofenschlacken. (Pol. J. **205**. 436.)

F. Kessler, Ueber den *Mangangehalt verschiedener Stahlsorten*. Nach einer vom Vf. kürzlich veröffentlichten Methode zur Bestimmung des Mangans in Roheisen etc. (C.-Bl. 1872. 617) hat derselbe einige Proben Stahl untersucht, welche in den Maschinen-Werkstätten der Cöln-Mindener Eisenbahn-Gesellschaft zu Betzdorf von Bandagen und Waggonrädern abgefallen waren. Er fand den Mangangehalt in Krupp's Tiegelgussstahl 0,483—0,437 p. c.; im Bochumer Gussstahl 0,317—0,312; im Hasper Stahl 0,332—0,327 und im Hörder Stahl 0,170—0,167 p. c. Zwei Proben Bohrspäne aus Krupp'schen Kanonen, erhalten zu verschiedenen Zeiten und auf verschiedenen Wegen, ergaben 0,207 u. 0,185 p. c.

Mangan. In sogen. Manganstahl von Ludwig in Berlin, dessen Qualität aber keineswegs seiner Anpreisung entsprach, fanden sich 0,303 p. c. Mangan, aber auch 0,31 p. c. Silicium. Ferner zwei Sorten englischen Roheisens von Askam und Millom, Cumberland, welche dem Vf. von einem norddeutschen Eisenwerke als völlig manganfrei (nach der Analyse des betreffenden Hüttenchemikers 0,000 p. c. Mangangehalt) zugegangen waren, enthielten 0,105, resp. 0,080 p. c. Mangan. Noch geringere Mengen zeigten manche Sorten feinen Claviersaitendrahtes, nämlich herab bis zu 0,035 p. c. Sehr fein ausgezogener Draht aus gutem schwedischen Eisen kann möglicher Weise noch weniger enthalten. (Pol. J. **205.** 439.)

Fr. Wimmer, Das *Kupferschmelzen in Chili.* Das Kupfer aus Chili kommt, wie bekannt, meist nicht im Zustande des Erzes nach England. Vor 25 Jahren wurde zwar in Chili sehr wenig Kupfererz verschmolzen, aber schon im Jahre 1870 kamen nur 3,16 p. c. Kupfererz aus Chili zur Exportation, während 55,35 p. c. Gaarkupfer in Barren und Gussstücken, und 41,49 p. c. als Regulusmetall nach England ausgeführt wurden; woraus hervorgeht, dass die Verschmelzung des Kupfererzes in Chili zugenommen hat und fast gar kein Erz mehr zur directen Ausführung von den Gruben gelangt. Die dortigen Verhältnisse machen es jedoch durchaus nothwendig, das Erz so nahe wie irgend möglich bei den Gruben zu verschmelzen, um am Erztransporte das zu ersparen, um was der hohe Preis des Brennmateriales die Schmelzung vertheuert; auch ist aus diesem Grunde die grösste Geschicklichkeit und Sorgsamkeit unerlässliche Bedingung, da die Chili-Kohlen, in einen der nördlichen Häfen geliefert, 8 Dollars per Ton kosten.

Lambert errichtete etwa im Jahre 1837 den ersten Flammofen, auch wurde durch ihn das erste der ausgedehnten Schmelzwerke am Hafen von Coquimbo gebaut. Die Haupterweiterung des Kupferschmelzens in Chili ging indess von der Thätigkeit der mexikanischen und südamerikanischen Schmelzcompagnien aus, deren grosse Etablissements zu Herradura, nahe bei Coquimbo, von 1848 bis 1857 leider mit stetem Verluste betrieben worden sind. Indess wurde Chili durch die Einführung der Napier'schen Schmelzmethode (B.- u. Hüttenm.-Z. 1852. S. 285) sehr begünstigt, welche auch jetzt noch, mit gewissen Abänderungen, bei Darstellung der Barren im Gebrauche ist.

In ganz Chili giebt es etwa 90 Oefen, die Regulusmetall, und etwa 60 Oefen, die Raffinatkupfer in Barren und Gussstücken liefern. Die beiden grössten Etablissements befinden sich zu Lota und Guayacan. Das erste ist Eigenthum einer Gesellschaft, die selbst einige Kohlenfelder in der Nachbarschaft besitzt und bebaut. Die Dampfschiffe, welche aus den nördlichen Häfen den Schmelzwerken bei den Gruben Steinkohlen zuführen, werden bei ihrer Rückkehr wiederum mit Erz beladen. Hiernach ist die Lota-Compagnie, da sie selbst Kohlen besitzt und auch ihre Erze selbst transportirt, in der Lage, ärmere Erze mit Vortheil verschmelzen zu können, als es mit den Oefen anderer Gruben geschehen kann. Die Guayacan-Werke an der Bucht von Herradura, welche den Herren Urmeneta u. Errasuritz gehören, sind unter die grössten der ganzen Welt zu rechnen; sie betreiben gewöhnlich 17 Röstöfen mit dreifachem Herde, 13 Schmelzflammöfen und 2 Oefen zum Raffiniren. Wenn die Werke in vollem Betriebe sind, können sie monatlich aus 15 p. c. haltigem Erze so viel Regulus, Barren und Gussstücke liefern, dass sie etwa 1000 Tons Raffinat entsprechen. Dieselben Besitzer haben auch Oefen zu Cerillos am Fusse des Tomaya-Hügels, wo die ärmeren Tomaya-Erze zu Regulus verschmolzen werden und andere Werke zu Tongoi, dem Hafen von Tomaya, wo die Ueberreste von Piké und einigen anderen Tomaya-Erzen zu Regulus, dann aber auch theilweise in Kupfer-Barren umgewandelt werden. Die grösste Masse des Regulus von Cerillos und Tongoi wird jedoch behufs weiterer Behandlung nach Guayacan gesandt.

Auf der anderen Seite der Landzunge, welche die Buchten von Herradura und Coquimbo theilt, liegt die Stadt Coquimbo mit den verlassenen Schmelzwerken von Charles Lambert und von Don Ramon Ovalle u. Comp., aber auch die im Betrieb stehenden Werke von Edwardt u. Comp., wo so viel Sorgfalt bei der Auswahl und bei dem Schmelzen der Erze geübt wird, dass ihre Barren und Gussstücke auf dem englischen Markte einen besseren Preis erzielen, als die von Lota oder Guayacan. Das sämmtliche geröstete Regulusmetall, welches auf dem Campaña-Etablissement des Herrn Lambert producirt wird (am Elqui-Flusse, gerade der Stadt Serena gegenüber und an der anderen Seite der Coquimbo-Bucht belegen), kommt auf jenen Schmelzwerken zur Umwandlung in Barren. Zur Zeit der früheren Thätigkeit waren hier 7 Flammöfen im Betriebe und bei jedem ein Röstofen mit dreifachem Herde; jetzt werden nur noch 2 Oefen betrieben. Zu Campaña finden sich die einzigen Schwefelsäurewerke auf der Westküste. Die Säure wird bei der Kupfervitriol-Erzeugung aus den kohlens. Erzen der Pantcon-Grupe benutzt. Die schwefels. Kupfererze finden dagegen einen schnellen und vortheilhaften Absatz auf den Amalgamationswerken von Copiapo. Es sind aber auch noch manche andere Oefen im Central- und nördlichen Chili zerstreut, entweder auf den Gruben selbst oder bei dennächsten Häfen.

Im Folgenden wird die Zahl der Oefen annähernd angegeben, welche in den verschiedenen Districten Kupfer erzeugen:

Lota	8 Oefen.	Higuera	4 Oefen.
Catemo	6 „	Copiapo	5 „
Cerillos u. Tongoi	6 „	Peña Blanca	5 „
Guayacan	13 „	Carrizal	19 „
Edwards	4 „	Chañaral	5 „
Brillador	2 „	Pande Azucar	3 „
Panulcillo	6 „	Tocopillo	4 „
	45 Oefen.		45 Oefen.

Zusammen 90 Oefen.

Dieses Verzeichniss mit der darin angegebenen Oefen-Zahl ist nach den Angaben der einzelnen Werke zusammengestellt. Vom Anfang Januar bis zu Juli 1871 wurden 410,679 Quintals Raffinatkupfer in Barren producirt, die 876,111 Quintals Regulusmetall (bei etwa 50 p. c. Gehalt) repräsentiren. Da nun 1 Ofen etwa 300 Quintals 10procentigen Erzes in 55 Quintals 50procentigen Regulus täglich verwandelt, so würden demnach 87 Oefen beständig im Betriebe gewesen sein müssen, um obige Production zu erzielen.

Das Verhältniss der verbrauchten Kohlen zum Erzschmelzen, um Regulus herzustellen, ist: zu Panulcillo im Reverberirofen, wie 1 : 3,5; zu Guayacan wie 1 : 2,8; zu Campañia wie 1 : 2,6 und zu Carrizal wie 1 : 2,6. Die vorzugsweise im Gebrauche stehende Steinkohle ist die Chili-Kohle von Lota und Coronel, deren Werth fürs Schmelzen etwa um $^1/_7$ geringer ausgemittelt ist, als für die zum Schmelzen angewendete englische Kohle angenommen wird. Zu Caldera, dem Hafen von Copiapo, ist ein Schmelzwerk im Betriebe und zwei am Flusse aufwärts, eins zu Punta del Cobre und das andere zu Nantoko. Auf diesen beiden Werken werden oxydirte, 18 p. c. haltige Erze zu 62 p. c. haltigem Regulus verhüttet. Auch stellt man silberhaltiges und goldhaltiges Regulusmetall durch Verschmelzen von Kupfererzen mit der ärmeren Sorte von Silber und Golderzen, wie auch mit den Abfällen von Goldschmelzereien dar.

Zu Guayacan besteht folgendes Schmelzverfahren: Zunächst wird eine Erzbeschickung von 15p.c. Gehalt hergestellt. Eine hinreichende Menge von kohlens. Erzen kann man im Allgemeinen zusetzen, um das bei den schwefelhaltigen Erzen erforderliche Rösten zu vermeiden. Diese Beschickung liefert 50 p. c. haltiges Regulusmetall. Bei der Herstellung der Barren wird der Regulus nach Napier's Verfahren völlig todtgeröstet, ausserdem zu Guayacan vor dem Rösten ein Zerbrechen bis zu $^1/_8$ Z. Grösse unter cornischen Walzen bewerkstelligt, anstatt diese Zerkleinerung durch Eingiessen des Regulus ins Wasser zu erlangen, wie dies zu Compañia geschieht.

Das Resultat der Schmelzung des gerösteten Regulusmetalles ist ein Rohkupfer von 96p.c. Gehalt, welches in Barren ausgegossen wird, und ein reicher Stein mit 70 p. c. Kupfer. Dieser reiche Stein wird dann zu etwa 15—20 Tons Blasen-Kupfer umgeschmolzen. Weidenknüppel werden zum Polen gebraucht und während man Anthracit hinzufügt, wirft man getrocknete Aloe-Stengel auf das Metallbad.

Francis, der Schmelzer, dessen eifriger Oberaufsicht Guayacan viel von seinem Wohlstande verdankt, behauptet, dass er eine Tonne Raffinatkupfer in Barren oder Gussstücken, aus 13 p. c. haltigem Erze, mit 5 Tons Kohle herstellen könne. (B.- und Hüttenm.-Ztg. **31.** 353.)

Kröncke's *Amalgamations-Process in Chili.* Die Schwefel- und Antimonsilber enthaltenden Erze werden in Posten von 80 Ctr. mit 10 p. c. Kupferchlorid, Quecksilber, Blei oder Zink in rotirenden Fässern behandelt. Darnach gleicht der chemische Vorgang hierbei mehr dem bei der amerikanischen Haufen-Amalgamation Die Erze enthalten etwa 50 Mark in 1 Cajon zu 64 Ctr.; solche unter 20 Mark werden mit Kupfer- u. Golderzen geschmolzen. (Pol. C.-Bl. **26.** 1159.)

H. Schwarz, *Darstellung von krystallisirtem Traubenzucker.* Zur Bestimmung des aus Rohzuckersorten zu gewinnenden reinen Zuckers wendet Vf. häufig neben Polarisation und Aschenbestimmung das Auswaschen einer abgewogenen Menge mit angesäuertem, dann mit neutralem, immer stärker gewähltem Alkohol an, das zuletzt mit nahezu absolutem Alkohol abgeschlossen wird. Damit die den Krystallen anhängende Melasse sich überhaupt in Alkohol löst, müssen die in starkem Alkohol unlöslichen organisch-sauren Melassensalze durch Zusatz von Salzsäure oder Essigs. in Chlormetalle oder essigs. Salze übergeführt werden, welche in mässig starkem Alkohol löslich sind. Die verdrängten organischen Säuren lösen sich leicht in Alkohol auf. Während sich der Rohzucker mit neutralem Alkohol klumpig zusammenballt, und beim allmäligen Zusatze solchen Alkohols zu einer wässrigen Lösung des Rohzuckers bald eine Trübung und der Absatz einer öligen Schicht am Boden erfolgt, zerfällt der Rohzucker beim Anrühren mit Alkohol von ca. 85 Gewichtsprocenten, dem man ca. 3 p. c. reine Salzs. zugesetzt hat, in reine Krystalle und eine braune

dünnflüssige Melassenlösung. Die zugesetzte Salzs. muss natürlich genügen, um sämmtliche Alkalien des Rohzuckers in Chlormetalle überzuführen. Auf 10 Grm. Rohzucker braucht man höchstens 20 C.-C. solchen sauren Alkohols und kann sogar mit weniger auskommen, wenn man mittels einer Luftpumpenvorrichtung den Zucker auf dem Filter abnutscht. Man deckt dann mit 10—20 C.-C. neutralem Alkohol von 85 p. c., hernach mit eben so viel von 90 u. 95 p. c. aus. Letzteren erhält man aus den Colonnenapparaten sehr leicht und kann ihn aus jeder Spiritushandlung beziehen. Was die Droguisten als absoluten Alkohol verkaufen, ist meist dasselbe Product. Man trocknet dann unter der Luftpumpe über Schwefels., löst den vollkommen weissen und trockenen Zucker vom Filter, was ohne Verlust geschehen kann, und wägt. Man kann natürlich auch das Filter vorher trocknen und wägen, oder zwei gleichschwere Filter in einander steckend anwenden, von denen das äussere nachher als Tara dient. Obwohl die Menge Zucker, welche in den angewendeten kleinen Mengen Alkohol löslich ist, vernachlässigt werden kann, so empfiehlt es sich doch den Alkohol vorher mit reinem Zucker zu sättigen, was durch Schütteln mit Zuckerpulver und Absetzenlassen leicht zu erreichen ist. Alkohol, welcher über 95 p. c. stark ist, löst fast gar keinen Zucker auf, während bei schwächeren Alkoholen die aufgelösten Zuckermengen mit dem Wassergehalte im Verhältnisse stehen. Bei dem salzs. Alkohol war die sich allmälig auflösende Zuckermenge auffallend gross. Nach einiger Zeit zeigte sich aber in der Aufbewahrungsflasche ein in undeutlichen Warzen krystallisirender schön weisser Absatz in beträchtlicher Menge, der sich leicht als reinster Traubenzucker zu erkennen gab. Während in wässriger Lösung und beim Kochen der Rohrzucker durch verdünnte Säuren bekanntlich in linksdrehenden Invertzucker übergeführt wird, der nur nach längerer Zeit und durch das Licht in Traubenzucker sich umwandelt, scheint in der alkoholischen Lösung und in der Kälte direct Traubenzucker gebildet werden. Durch einfaches Abwaschen mit neutralem Alkohol, besser noch durch Zerreiben damit, Abfiltriren und Auswaschen beseitigt man die anhängenden Säurespuren, welche beim Trocknen eine Schwärzung herbeiführen könnten, und erhält dann beim Trocknen ein vollkommen reines Product, das man als Normalsubstanz bei den hierher gehörigen Maassanalysen direct verwenden kann. Um das *Kali in Melasse oder Rohzucker zu bestimmen*, kann man die Mohr'sche Methode der Kalibestimmung mit saurem weins. Natron direct anwenden. Man erspart dadurch das so lästige Einäschern des Zuckers, was selbst, wenn man nach Scheibler vorher Schwefels. zusetzt, nur in der Muffel vollkommen vor sich geht. Bei einzelnen Proben lohnt es sich kaum, die Muffel anzuheizen. Ohne Schwefelsäure die Kohle gänzlich fortzubrennen, gelingt nie; bei Steigerung der Temperatur verflüchtigt sich Alkali, besonders Chlorkalium. Man muss verkohlen, die Kohle auswaschen, den Rückstand verbrennen und nochmals auslaugen, dann das Filtrat vorsichtig in gewogener Platinschale eindampfen, im Luftbade schwach austrocknen und hernach sehr gelinde glühen. Vf. verfährt statt dessen meistens folgendermassen. Man löst 20 Grm. Zucker oder 5 Grm. Melasse in einer gesättigten Weinsteinlösung, filtrirt, falls nöthig, von mechanischen Verunreinigungen (es könnten auch Spuren von Weinstein dadurch fallen, dass Zucker oder Melasse Wasser zu ihrer Lösung in Anspruch nehmen, welches früher zur Lösung des Weinsteins diente; die Menge des Niederschlages ist jedenfalls verschwindend klein) ab, und setzt eine Lösung von saurem weins. Natron in gesättigter Weinsteinlösung zu, bis ein Ueberschuss davon vorhanden ist, den man nöthigenfalls durch ein Kalisalz, bei einer herausgenommenen Probe constatiren kann. Nach 12stündigem Absetzen filtrirt man ab, wäscht mit gesättigter Weinsteinlösung aus, und lässt über Schwefels. trocknen. Man kann die Weinsteinkrystalle ohne Verlust vom Filter lösen und wiegen. Ebenso gut kann man ihre Menge acidimetrisch mit Normal-Alkali ermitteln; $^1/_4$ ihres Gewichtes besteht aus Kali. Alle Kalisalze des Zuckers werden so gleichzeitig ermittelt. Die Natronsalze fallen freilich aus. Nimmt man an, dass die löslichen Aschenbestandtheile der Melasse aus ca. 70 p. c. kohlens. Kali, 10 p. c. Chlorkalium, 10 p. c. schwefels. Kali und 10 p. c. kohlens. Natron bestehen, so sind darin in runden Zahlen 60 p. c. Kali enthalten, wonach man leicht aus dem Kali auf die Totalsalzmenge schliessen kann. Da 1 p. c. Salze 5 p. c. Zucker unkrystallisirbar machen, so macht 1 p. c. so gefundenes Kali $8^1/_3$ p. c. Zucker unkrystallisirbar. Es ist eine ähnliche Correctur, wie sie bei dem Scheibler'schen Verfahren für die schwefels. Salze nöthig ist. Kalibestimmungen, die mit Zucker und Melasse einerseits direct, andererseits mit der Asche daraus durchgeführt wurden, ergaben gut übereinstimmende Resultate. Die Durchschnittszahl von 60 p. c. Kali der Totalaschenmenge wurde ebenfalls constatirt. (Polyt. J. **205**. 427.)

H. Schwarz, Entfärbende Wirkung der Knochenkohle. (Pol. J. **205**. **430**.)

P. Havrez, Zur Theorie des *Alaunirens der Wolle*. Vf. hat Untersuchungen über den Einfluss des Alauns beim Ansieden auf die Wolle ausgeführt. Dabei fand er, dass kleine Mengen Alaun die Wirkung haben, im Inneren der Wollfaser Thonerdehydrat abzulagern, dass aber bei Anwendung grösserer Mengen Alaun die abgelagerte Thonerde wieder aufgelöst wird, und die Wolle sich also bei Behandlung mit grösseren Mengen Alaun weniger tief und auch weniger lebhaft färbt, als bei Behandlung mit geringen Mengen. Die Ein-

wirkung des Alauns ist eine stärkere, wenn das Bad heiss und wenn es längere Zeit angewendet wird. Vf. glaubte die Ursache dieser Erscheinung durch das Vorhandensein von Kalk im gewöhnlichen Wasser erklären zu können, welcher kleine Mengen Alaun zersetzt, während grössere Mengen natürlich ihre saure Eigenschaft unbeeinträchtigt von dem geringen Kalkgehalte behalten. Der Kalk im Wasser übt nach seinen Erfahrungen denselben Einfluss wie eine Verminderung des Beizmittels, d. h. er nimmt eine Quantität Alaun fort und macht denselben für die Beizung unwirksam. Da man auch annehmen konnte, es rühre die auffallende Wirkung einer kleinen Menge Alaun, gegenüber einer grossen, von der kleinen Menge Alkali her, welches die Wolle in Gestalt von Soda oder Seife aus der Wäsche mitbrachte, oder welches sich in der Wolle selbst als Ammoniak entwickelt, so wusch Vf. die Wolle vorher mit schwach salpetersäurehaltigem Wasser, fand jedoch, dass auch in diesem Falle eine Zersetzung des Alaunes und Ablagerung von Thonerdehydrat im Innern der Faser stattfand und die niedergeschlagene Thonerdemenge eine kleinere war. Die Zersetzung des Alauns wird offenbar durch die Wolle selbst bewirkt. Nach Reimann's Ansicht entsteht durch Dialyse eine Trennung der einzelnen Elemente des Alaunes. Wahrscheinlich wird sich aus der schwefels. Thonerde im Alaune basisch-schwefels. Thonerde abscheiden, während der Ueberschuss an Säure in dem umgebenden Wasser bleibt. Da Wasser kleinen Säuremengen gegenüber die Rolle einer Basis spielt, so hat es nichts Auffallendes, dass die umgebende kleine Menge Schwefels. keinen lösenden Einfluss auf die im Inneren der Faser abgelagerte basisch-schwefels. Thonerde ausübt. Letztere wird mit der Zeit in beständiger Rührung mit Wasser noch einen Theil ihrer Schwefels. fahren lassen und so ein nur mit ganz wenig Säure verbundenes Thonerdehydrat darstellen. Sind indessen grössere Mengen Alaun in der Lösung vorhanden, so hindern diese die Ausscheidung der basisch-schwefels. Thonerde sehr bedeutend, indem sie dieselbe, sobald sie niedergeschlagen, wieder auflösen und damit die bekannten basischen Alaunverbindungen geben. Daraus scheint die ganze oben erwähnte Beobachtung leicht erklärlich. Die von Havrez gemachten Beobachtungen entsprechen vollkommen den Erfahrungen, welche man bisher in der Praxis machte. Jeder Wollenfärber weiss, dass die Beizung mit Alaun, wie überhaupt die Anwendung von Beizmitteln, nur bis zu einer gewissen Grenze für den Färbeprocess günstig ist. Darüber hinaus werden die Farben weniger dunkel und weniger schön. Im Allgemeinen nimmt man an, dass beim Ansieden mit Alaun ein Zehntel von der Menge der zu färbenden Wolle an Alaun genommen werden muss. Zum Färben von 30 Pfd. Wolle sind demnach 3 Pfd. Alaun nothwendig. Diese 30 Pfd. Wolle lassen sich in einem Kessel färben, welcher 50 Eimer Wasser fasst, so dass die zum Färben von 30 Pfd. Wolle nöthige Menge Wasser etwa 1500 Pfd. ausmacht. In diesem sind dann 3 Pfd. oder 1500 Grm. Alaun aufgelöst, so dass dte Lösung $^1/_{500}$ oder $^1/_{20}$ p. c. Alaun enthält. Besonders interessant ist die Havrez'sche Arbeit wegen der Feststellung der Thatsache, dass grosse Mengen Beize einen ungünstigen Einfluss auf die Färbung ausüben, eine Beobachtung, welche dem Färber nicht warm genug an's Herz gelegt werden kann, da häufig genug in Verschwendung von Beizmitteln gesündigt wird. Ausser dem hier erwähnten Uebelstande tritt bei Anwendung von viel Alaun das sogen. Storrwerden der Wolle ein, und wenn nach Behandlung in stark alaunhaltigen Bädern nicht sehr gut gespült wurde, sogar ein starkes Stäuben. Man ist in diesem Falle durch nachträgliches Spülen nicht mehr im Stande, die im Innern der Faser abgelagerte Thonerdeverbindung völlig zu entfernen. (Reimann's Färberzeitung, 1872. Nr. 32; Pol. J. **205.** 491.)

H. Schwarz, Ueber *Dynamit.* Vf. erhielt von der Fohnsdorfer Braunkohlen-Gewerkschaft (Obersteyermark) zwei Proben, eine stärkere und eine schwächere, letztere mit dem Namen *Kohlendynamit,* zur Analyse. Es waren Patronen, aus einem nicht sehr durchscheinenden Pergament gefertigt, sehr weich und etwas Nitroglycerin durchschwitzen lassend. Die Masse selbst war grauweiss und halbflüssig. Es wurde mit wasserfreiem Aether extrahirt, der Aetherauszug in einer gewogenen Platinschale bei gelinder Temperatur verdampft und gewogen. Der auf gewogenem Filter gesammelte, getrocknete und gewogene Rückstand bestand aus viel Kreide und etwas Sägespänen. Probe Nr. I, ein stärkerer Kohlendynamit, enthielt 67,50 p. c. Nitroglycerin, 30,11 Kreide und Sägespäne; Nr. II, ein schwächerer Dynamit, 56,90 p. c. Nitroglycerin und 42,18 Kreide und Sägespäne. (Pol. J. **205.** 429.)

Ueber einige Condensationsproducte des Aldehyds,

von

Aug. Kekulé.

Um für die Richtigkeit der von ihm angenommenen Benzolformel, welche die sechs Kohlenstoffe abwechselnd in einfacher und doppelter Bindung zeigt, auf experimentellem Wege Stützen zu gewinnen, hat Vf. versucht, durch Condensation von Aldehyd-Benzol darzustellen. Der Aldehyd kann sich in verschiedener Weise condensiren. Es ist denkbar, dass drei Aldehydmoleküle sich unter Austritt von nur einem Moleküle Wasser zu der Verbindung $C_6H_{10}O_2$ vereinigen; also zu der Substanz, deren Bildung Baeyer vorausgesetzt, und aus welcher, seiner Ansicht nach, das nach Terpentinöl riechende, chlorhaltige Product $C_6H_{10}Cl_4$ entstanden war. Dann würde man den Vorgang durch folgende Formeln ausdrücken können, in denen die während der Condensation austretenden Atome eingeklammert sind:

$$\begin{array}{lcl} H_2(H)C—COH & & H_2C—COH \\ & & \;\;| \\ H(O)C—CH_3 & \text{giebt} & HC—CH_3 \\ & & \;\;| \\ H_2(H)C—COH & & H_2C—COH. \end{array}$$

Würde sich aus dem Condensationsproducte (einem zweiwerthigen Aldehyd), durch Elimination von Wasser, oder würde sich aus dem ihm entsprechenden Chlorid $C_6H_{10}Cl_4$ durch Entziehen von Salzs. Benzol darstellen lassen, so wäre jene vom Vf. bevorzugte Benzolformel nicht mehr zulässig, und man würde wohl einer anderen den Vorzug geben müssen. Wahrscheinlicher als diese Art der Condensation schien, nach bekannten Analogien die folgende. Zwei Aldehydmoleküle treten unter Elimination von einem Molekül Wasser zu einer Substanz von der Formel C_4H_6O zusammen. Dann muss die Condensation nach folgendem Schema erfolgen:

$$\begin{array}{l} CH_3—C(O)H \\ \quad H(H_2)C—COH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3—CH \\ \quad\;\; \| \\ \quad CH—COH \end{array} = CH_3—CH{=}CH—COH.$$

und das Product muss das Verhalten eines einwerthigen Aldehyds zeigen. Kann dieses Product mit einem weiteren Aldehydmolekül in derselben Weise nochmals Condensation erfahren, so muss ein Körper von der empirischen Formel C_6H_8O entstehen, dessen Bildung sich durch folgendes Schema ausdrücken lässt:

$$\begin{array}{l} CH_3—CH{=}CH—C(O)H \\ \qquad\qquad C(H_2)H—COH \end{array} = CH_3—CH{=}CH—CH{=}CH—COH.$$

Lässt sich diesem Producte dann Wasser entziehen oder kann das ihm entsprechende Chlorid $C_6H_8Cl_2$ zwei Salzsäuremoleküle eliminiren, so muss Benzol oder wenigstens ein Kohlenwasserstoff von der Formel des Benzols erhalten werden. Ist dieser Kohlenwasserstoff wirklich Benzol, so ist die vom Vf. vorgeschlagene Benzolformel zwar nicht absolut bewiesen, aber doch sehr wahrscheinlich. Es ist nun dem Vf. zwar nicht gelungen, aus dem Aldehyd Benzol oder auch nur einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Benzols darzustellen, allein seine Versuche beweisen, dass die Condensation des Aldehyds in der zuletzt angeführten Weise erfolgt; aber die Gewinnung des zweiten Condensationsproductes (C_6H_8O) ist mit so grossen Schwierigkeiten und so grossen Verlusten verbunden, dass es bis jetzt nicht möglich war, die Condensation weiter fortzuführen.

Die Condensation des Aldehyds wurde zunächst mit Salzsäure versucht, wobei sich Vf. möglichst den von Baeyer gegebenen Vorschriften anschloss. Statt das Product mit Phosphorsuperchlorid zu behandeln, hat er es zunächst mit Wasserdampf und dann für sich der Destillation unterworfen. Dabei wurde stets ein Körper erhalten, der vollständig den Geruch und annähernd den Siedepunkt des sogen. Akraldehyds

besass. Gleichzeitig wurde ein krystallinisches Product beobachtet, dessen Analyse zu der Formel C_4H_7ClO führte, und von dessen Natur Vf. sich Anfangs keine Rechenschaft zu geben vermochte. Bei einzelnen Operationen wurde ausserdem ein mit Wasserdämpfen flüchtiger und schön krystallisirender Körper erhalten, dessen Analyse zu der Formel $C_{10}H_{18}Cl_2O_3$ führt. Hiernach erschien es wünschenswerth, zunächst den sogen. Akraldehyd einer genauen Untersuchung zu unterwerfen und gleichzeitig die von Lieben als Aldehydäther bezeichnete Verbindung von Neuem darzustellen. Es ergab sich, dass beide identisch mit dem vom Vf. erhaltenen Producte und zwar alle drei nichts Anderes als *Crotonaldehyd* waren. Dieser zeigt in reinem Zustande durchaus nicht die leichte Verharzbarkeit, oder die ausserordentliche Veränderlichkeit, von welcher Lieben u. Baeyer sprechen. Er kann in verschlossenen Gefässen unverändert aufbewahrt werden und wird nur durch anhaftende Salzs. oder sonstige Verunreinigungen zu weiterer Condensation geneigt. Durch Oxydation, und zwar schon durch freiwillige Oxydation an der Luft, geht er mit ausnehmender Leichtigkeit in eine krystallisirbare Säure über, die nichts Anderes als Crotons. ist. Seine Bildung lässt kaum einen Zweifel darüber, dass er die beiden mittleren Kohlenstoffatome in dichterer Bindung enthält, und dass er nach dem oben schon mitgetheilten Schema entstanden ist.

$$\begin{array}{l} CH_3-C(O)H \\ \quad C(H_2)H-COH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3-CH \\ \quad \Vert \\ CH-COH \end{array} = CH_3-CH=CH-COH.$$

Wollte man nämlich annehmen, bei der Condensation sei nur eins der austretenden Wasserstoffatome aus einer CH_3-Gruppe, das andere dagegen aus einer COH-Gruppe entnommen worden, so würde das Product nicht mehr die aldehydbildende Gruppe COH enthalten und es könnte also auch die Eigenschaften eines Aldehyds nicht zeigen. Dass aber die beiden Wasserstoffatome aus einer und derselben Methylgruppe herrühren und nicht etwa aus beiden, — eine Annahme, welche für den aus Aldehyd entstehenden Crotonaldehyd zu der Formel $CH_2=CH-CH_2-COH$ führen würde, — kann wohl mit ziemlicher Sicherheit aus der offenbar analogen, von Bertagnini entdeckten und schon öfter interpretirten Synthese der Zimmtsäure geschlossen werden:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C(O)H \\ \quad C(H_2)H-COCl \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5-CH \\ \quad \Vert \\ CH-COCl \end{array} = C_6H_5-CH=CH-COCl.$$

In diesem Falle ist die Constitution des Productes mit ziemlicher Sicherheit festgestellt und man kann auch kaum annehmen, dass der mit dem aromatischen Kerne schon verbundene Kohlenstoff nochmals in diese aromatische Gruppe eingreife. Dieselbe Condensation wird aber dann für die Bildung des Crotonaldehyds aus Aldehyd zum Mindesten sehr wahrscheinlich. Man sieht also, dass für die Condensation des Aldehyds offenbar dasjenige Gesetz der Condensation angenommen werden muss, welches Baeyer in der Nachschrift zu seiner ausführlichen Abhandlung über die Condensationsproducte des Acetons andeutet (Ann. Chem. Pharm. **140**. 306). Die in dieser Nachschrift und in der Abhandlung selbst mitgetheilten Ansichten, und Baeyer's spätere Betrachtungen über die Condensation des Aldehyds (Ann. Chem. Pharm. **140**. 303 und Suppl. **5**, 81) zeigen, dass man sich im Allgemeinen über den Mechanismus solcher Condensationen sehr verschiedene Vorstellungen bilden kann, und dass ein sicheres und in allen Fällen zutreffendes Gesetz der Condensation noch nicht ermittelt ist. Wenn man die gewiss wahrscheinliche Annahme machen will, das dem Aldehyd in vieler Hinsicht ähnliche Aceton condensire sich in derselben Art, so wird man der Auffassung, welche Baeyer in der oben schon erwähnten Nachschrift andeutet, den Vorzug vor den in der Abhandlung selbst

entwickelten Ansichten geben müssen, und man wird daher den Mesitäther als ein Aceton ansprechen und durch folgende Formel ausdrücken dürfen:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C=CH-CO-CH_3.$$

Der *Crotonaldehyd* entsteht durch Condensation des Aldehyds unter dem Einflusse sehr verschiedener Substanzen. Spuren von Salzsäure oder Schwefelsäure, Chlorzink, die von LIEBEN schon angewandten und zahlreiche andere Salze wirken in ähnlicher Weise. Die Condensation findet selbst bei gewöhnlicher Temperatur statt, aber sie erfolgt dann meistens sehr langsam; durch Erhitzen wird sie wesentlich beschleunigt. Die beste Ausbeute an Crotonaldehyd wurde nach folgendem Verfahren erhalten. Man setzt zu reinem Aldehyd sehr wenig Chlorzink und einige Tropfen Wasser und erhitzt, zweckmässig in Sodawasserflaschen, ein oder zwei Tage auf 100°. Man destillirt im Wasserbade den unveränderten Aldehyd ab und setzt die Destillation in einem Strome von Wasserdampf fort. Im Rückstande bleiben höhere Condensationsproducte, von welchen weiter unten die Rede sein soll. Mit den Wasserdämpfen destillirt der Crotonaldehyd über, neben einer geringen Menge höherer Condensationsproducte. Wenn der unverändert gebliebene Aldehyd, mit welchem stets etwas Crotonaldehyd abdestillirt, von Neuem mit Chlorzink erhitzt werden soll, so ist es zweckmässig, die erste Erhitzung nicht allzu lange, höchstens 24 Stunden, dauern zu lassen; man vermeidet so, wenigstens theilweise, die Bildung höherer Condensationsproducte. Der mit dem Wasser überdestillirte Crotonaldehyd schwimmt nur zum Theil als leichtere Schicht auf dem Wasser; eine beträchtliche Menge ist in dem Wasser gelöst. Unterwirft man diese Lösung der Destillation, so geht der Crotonaldehyd mit dem zuerst abdestillirenden Wasser über und man kann also, indem man nach jeder Destillation den aufschwimmenden Aldehyd abhebt und die wässrige Lösung so lange und so oft destillirt, als sie noch stark stechend riecht, fast allen Crotonaldehyd gewinnen. Aus der letzten wässrigen Flüssigkeit wird der Crotonaldehyd durch Chlorcalcium abgeschieden. Schliesslich trocknet man mit Chlorcalcium und rectificirt, wobei der Crotonaldehyd zwischen 103 und 105° überdestillirt, während wieder geringe Mengen höher siedender und complicirter zusammengesetzter Condensationsproducte erhalten werden. Ueber die Gewinnung des Crotonaldehyds aus den bei Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd entstehenden Producten soll weiter unten, gelegentlich des Körpers $C_{10}H_{18}Cl_2O_3$ Näheres mitgetheilt werden.

Der Crotonaldehyd ist eine farblose Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren etwas gelb färbt. Er siedet bei 104—105°, riecht Anfangs angenehm obstartig, dann höchst stechend, dem Akrolein ähnlich. Im Wasser ist er ziemlich löslich, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Er zieht aus der Luft Sauerstoff an und bildet direct krystallisirte Crotonsäure; auch von Silberoxyd wird er leicht zu Crotonsäure oxydirt. Die Einwirkung energischer Oxydationmittel wird in einem späteren Theile dieser Mittheilung besprochen werden. Mit Salzsäure verbindet sich der Crotonaldehyd direct zu *Monochlorbuttersäurealdehyd*, mit Phosphorsuperchlorid erzeugt er *Crotonylenchlorid.*

Crotonylenchlorid, $C_4H_6Cl_2$, erhält man am zweckmässigsten, wenn man den Crotonaldehyd langsam zu Phosphorsuperchlorid fliessen lässt, nach beendigter Oxydation das gebildete Phosphoroxychlorid mit kaltem Wasser zersetzt, das schwere Oel über Chlorcalcium trocknet und rectificirt. Mit alkoholischer Kalilauge giebt es Chlorkalium. Doch wollte es nicht gelingen, erhebliche Mengen von dem Chlorid C_4H_5Cl zu gewinnen, was dem Vf. insofern wichtig gewesen wäre, als er daraus möglichenfalls das viel gesuchte Diacetylen hätte erhalten können. Neben dem in geringen Mengen entstandenen Chlorid C_4H_5Cl hatte sich noch ein höher destillirendes Product gebildet, welches bei der Analyse Zahlen für die Formel $C_6H_{11}ClO$ gab. Man darf daher wohl annehmen, dass ein Theil des Crotonylenchlorids unter Mitwirkung des Alkohols so zersetzt wurde, dass der Alkoholrest OC_2H_5 an die Stelle des einen Chloratoms trat, um so die ätherartige Verbindung $C_4H_5\left\{\begin{matrix}O.C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right.$ zu erzeugen.

Chlorbuttersäurealdehyd, C_4H_7ClO, wird erhalten, wenn man den Crotonaldehyd mit Salzsäuregas sättigt und einige Zeit stehen lässt. Meistens erstarrt das Product direct krystallinisch; bisweilen bleibt es flüssig. Man wäscht mit Wasser, löst in Alkohol, kocht unter Zusatz von Marmor und setzt dann Wasser zu. Man gewinnt so ein dickflüssiges Oel, welches beim Erkalten fast vollständig erstarrt. Durch Auspressen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird die Substanz leicht rein erhalten. Der Chlorbuttersäurealdehyd bildet weisse dicke Nadeln, die bei 96—97° schmelzen. Er ist in Wasser unlöslich; von Alkohol wird er in der Hitze leicht, in der Kälte nur wenig gelöst. Mit Wasserdämpfen ist er nur sehr wenig flüchtig. Diesen Aldehyd in Chlorbuttersäure umzuwandeln, ist bis jetzt noch nicht gelungen.

Chlorhaltige Verbindung $C_{10}H_{18}Cl_2O_3$. Diese Verbindung entsteht, wie erwähnt, neben Crotonaldehyd, Chlorbuttersäurealdehyd und höheren Condensationsproducten. Die näheren Umstände ihrer Bildung giebt Vf. genau an. Die Verbindung bildet breite perlmutterglänzende Plättchen oder Tafeln, bisweilen grössere wohl ausgebildete Krystalle. Sie schmilzt bei 98°. Mit Wasser-

dämpfen ist sie leicht flüchtig. Von Wasser wird sie nicht, von kaltem Alkohol nur wenig gelöst; in heissem Alkohol und in Aether ist sie leicht löslich.

Höhere Condensationsproducte. Verschiedene Versuche, die Vf. eingehend beschreibt, machten es wahrscheinlich, dass er dabei das dreifache Condensationsproduct des Aldehyds C_8H_8O unter den Händen gehabt hat. Aber es ist ihm nicht möglich gewesen, sich die Verbindung in reinem Zustande und in einer zu einer eingehenden Untersuchung hinreichenden Menge zu verschaffen. Alle Versuche, aus dem Producte durch Wasserentziehung Benzol zu gewinnen, blieben ohne Erfolg.

Vf. hat auch *Condensationsversuche mit anderen Aldehyden* aus der Classe der Fettkörper angestellt. *Valeraldid* gab mit Chlorzink einen bei etwa 190° siedenden Aldehyd, worüber schon früher (C.-Bl. 1870. 162) berichtet ist.

Vf. spricht hierauf seine (ebenfalls schon früher, C.-Bl. 1870. 162 erwähnten) Ansichten über die *Wirkungsweise des Chlorzinks und anderer Substanzen* bei der Aldehydcondensation und bei vielen anderen Reactionen aus. Das Endresultat solcher Condensationen ist stets Wasserentziehung und dadurch veranlasste Kohlenstoffbindung; aber der Wasseraustritt wird durch sehr geringe Mengen der einwirkenden Agentien hervorgebracht; er erfolgt selbst, wenn sehr beträchtliche Mengen von Wasser zugegen sind, und er kann auch durch Substanzen hervorgerufen werden, welche nicht gerade ein besonderes Bestreben zur Wasseraufnahme zeigen. Der jetzige Stand unserer Kenntnisse berechtigt nun zu der Annahme, dass in einer wässrigen Lösung von Chlorzink neben einer grossen Anzahl mit Wasser verbundener Chlorzinkmoleküle auch eine gewisse Anzahl wasserfreier Chlorzinkmoleküle enthalten sei. Dabei findet eine fortwährende Bewegung, ein fortwährender Austausch statt, durch welchen wasserhaltige Moleküle ihr Wasser verlieren, während wasserfreie Moleküle Wasser aufnehmen; so jedoch, dass der mittlere Gleichgewichtszustand stets derselbe bleibt. Sind nun Körper zugegen, welchen Wasser entzogen werden kann, so wird eine gewisse, wenn auch kleine Anzahl der wasserfreien Moleküle, welche gerade im Begriffe sind, Wasser aufzunehmen, dieses Wasser den anwesenden Substanzen entnehmen, während andere das vorhandene Wasser benutzen. So wird, unter Mitwirkung der Zeit, von einer sehr geringen Menge eines anwesenden Agens eine sehr beträchtliche Arbeit vollbracht. Dass auch Substanzen von geringer Begierde zur Wasseraufnahme solche Reactionen hervorzurufen im Stande sind, kann bei dieser Auffassung nicht befremden. Man sieht ferner leicht ein, dass Erhitzung zur Hervorbringung solcher Reactionen nicht gerade nöthig ist, dass aber erhöhte Temperatur auf den Verlauf der Umwandlung beschleunigend einwirken muss. Vf. hat sich in der That davon überzeugt, dass mit Chlorzink versetzter Aldehyd bei Sommertemperatur in einigen Wochen, bei Herbst- und Frühlingstemperatur in einigen Monaten genau dieselbe Veränderung erleidet, welche durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° hervorgebracht wird. Auch die Menge der fermentartig wirkenden Substanz ist nicht auf das Endresultat, sondern nur auf die Zeit, in welcher die Umwandlung erfolgt, von Einfluss.

Für das Chlorzink und ähnliche Körper könnte man vielleicht noch weiter gehen. Man könnte die Wirkung solcher Salze auf die der Salzsäure zurückführen; denn dass eine wässrige Lösung von Chlorzink stets freie Salzsäure und freies Zinkoxyd enthält, wird jetzt wohl nicht mehr bezweifelt werden. Eine ganz ähnliche Betrachtung ist natürlich auch auf die Fälle anwendbar, wo complicirtere Verbindungen durch Anwesenheit nur kleiner Mengen gewisser Substanzen unter Wasseraufnahme Spaltung erleiden. Das Zerfallen der Glykoside und ähnlicher Körper durch Spuren von Schwefelsäure oder von analog wirkenden Substanzen kann vielleicht auf eine derartige Reaction zurückgeführt werden.

Vf. macht weiter darauf aufmerksam, dass derartige, der Aldehydcondensation ähnliche Reactionen wohl unzweifelhaft bei der chemischen Thätigkeit des Pflanzenlebens eine wichtige Rolle spielen. Wenn man sich nämlich von der chemischen Pflanzenthätigkeit auch nur in allgemeinen Zügen Rechenschaft geben will, so wird man nothwendig zu der Ansicht geführt, dass nur durch die Aufeinanderfolge und das Ineinandergreifen principiell verschiedener Reactionen der allmälige Aufbau zusammengesetzterer Substanzen aus einfacheren und in letzter Instanz aus den unorganischen Nährstoffen zu Stande kommen kann. Zwei Kategorien von Reactionen sind schon seit lange in dem Chemismus der Pflanze angenommen, aber, so weit Vf. weiss, bis jetzt nicht auf einfache und experimentell nachweisbare Principien zurückgeführt worden. Das Wesentlichste der Pflanzenthätigkeit besteht, der allgemeinen Ansicht nach, in einer Reduction. Als Träger derselben wird das Chlorophyll angesehen, aber die Art seiner Wirkung ist nicht bekannt.

Neben der Reduction ist zunächst ein synthetisches Schaffen zu berücksichtigen, also die Bildung complicirterer Moleküle durch Verkittung von einfacheren. Hierher gehört zunächst die unter Austritt von Wasser stattfindende Bildung ätherartiger Verbindungen und dann die für die Pflanze noch weit charakteristischere Condensation, d. h. Verkittung durch Kohlenstoffbindung. Auch sie findet meistens unter Austritt von Wasser statt.

Alle derartigen pflanzlichen Synthesen können nun, wie Vf. glaubt, in derselben Weise gedeutet werden, wie dies oben für die Condensation des Aldehyds geschehen ist. Salze, welche erfahrungsmässig eine dem Chlorzink ähnliche Wirkung auszuüben vermögen, sind in allen Pflanzentheilen enthalten. Nach den beim Aldehyd gemachten Erfahrungen können minimale Mengen selbst bei Anwesenheit von Wasser und auch bei gewöhnlicher Temperatur wasserentziehend und condensirend wirken, und man wird daher die Hypothese, dass derartige Reactionen im Pflanzenorganismus

stattfinden, wohl kaum als eine gewagte bezeichnen können. Da nun die reducirende Thätigkeit mit der synthetischen und condensirenden Hand in Hand geht, so werden die durch Condensation erzeugten Producte sich in der Regel wieder mit Wasserstoff sättigen, und man giebt sich so von manchen Phasen des pflanzlichen Aufbaues schon einigermassen Rechenschaft.

Dabei ist nun weiter zu berücksichtigen, dass in der Pflanze neben der reducirenden Thätigkeit auch eine oxydirende statthat, die in der Dunkelheit sogar ausschliesslich stattfindet oder wenigstens das Uebergewicht gewinnt. Durch sie werden Oxydationsproducte gebildet, die in manchen Fällen bestehen bleiben, in anderen dagegen aus Stoffen, welche einer weiteren Condensation nicht mehr fähig waren, Substanzen erzeugen, die ihrerseits weitere Condensation erfahren können. In dieser Weise ist also ein Oxydationsprocess als Hülfsreaction eines synthetischen Vorganges thätig.

Crotonsäure entsteht leicht durch Oxydation des Crotonaldehyds auf verschiedenem Wege. Sie ist fest und krystallisirbar; schmilzt bei 72°; siedet bei 180—181° und 182° (corr. 184,7°); löst sich bei 19° in 12,47 Thln. Wasser, und wird durch freiwilliges Verdunsten der wässrigen Lösung in wohlausgebildeten Krystallen erhalten. Diese hat G. vom Rath gemessen und theilt mit, dass sie dem monoklinen Systeme angehören, und unsymmetrische Prismen durch Vorherrschen zweier Flächen und bisweilen auch tafelartige Formen bilden. Axenverhältniss $a:b:c = 1{,}8065:1:1{,}5125$; Axenschiefe 131°. Das *Silbersalz* ist in kaltem Wasser nur sehr schwer löslich, von siedendem Wasser wird es weit weniger gelöst als das essigs. Silber. Es bildet kleine, meist zu Warzen oder Körnern vereinigte Kryställchen. (Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Naphtazarin, von C. Liebermann. Den vom Vf. früher gegebenen Mittheilungen (C.-Bl. 1871. 804), welchen später andere von d'Aguiar und Bayer (C.-Bl. 1871. 340. 421) gefolgt sind, ist folgendes hinzuzufügen. Das Naphtazarin steht zum Alizarin, mit welchem es verwechselt wurde, in naher Constitutionsbeziehung und kann, wie aus nachstehender Zusammenstellung der Formeln hervorgeht, als das Alizarin der Naphtalinreihe bezeichnet werden.

$$\Theta_{10}H_4 \begin{matrix}\Theta''_2\\(\Theta H)_2\end{matrix} \qquad \Theta_{14}H_6 \begin{matrix}\Theta''_2\\(\Theta H_2)\end{matrix}$$

Dioxynaphtochinon Dioxyanthrachinon (Alizarin).

Danach musste man einen nahen Zusammenhang des Naphtazarins mit der Chloroxynaphtalinsäure, $\Theta_{10}H_4\{(\Theta_2)(\Theta H)(Cl)$, vermuthen. Vf. hoffte deshalb durch Verschmelzen mit Kali die letztere in ersteres überzuführen, der Versuch zeigte aber, dass man auf diesem Wege kein Naphtazarin erhält. Um einen Einblick in die Stellung der Hydroxyle zu erlangen, hat Vf. das Naphtazarin mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. oxydirt. Es verwandelt sich dabei ganz in eine gelbe Krystallmasse, die aus der Oxalsäure in grossen Krystallen anschiesst. Daneben bildet sich eine kleine Menge einer gelben Nitroverbindung; Phtalsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Hiernach scheinen die Hydroxyle dem einen, die Chinonsauerstoffe dem anderen Benzolringe des Naphtalins anzugehören, da man im Falle, dass beide an demselben Benzolringe befindlich wären, die Bildung von Phtalsäure erwarten sollte. Die Ausbeute an sublimirbarem Naphtazarin ist sehr mangelhaft; sie schwankt mit der Art des angewandten Dinitronaphtalins. Vf. war damit beschäftigt, die verschiedenen Dinitronaphtaline getrennt in dieser Richtung zu untersuchen, da, wie es scheint, mehr Isomere in dieser Verbindung, als bisher bekannt sind, vorkommen. Da indess d'Aguiar u. Bayer (a. a. O.) inzwischen dahin gehende Versuche veröffentlicht haben, so hat Vf. die Fortsetzung der Versuche in dieser Richtung unterlassen. Er hält es übrigens für das Wahrscheinlichste, dass ein Dinitronaphtalin 1 : 2 den Farbstoff liefert, indem er annimmt, dass es die Nitrogruppen sind, welche in die Chinongruppe übergehen.

Die Entstehung des Naphtazarins nach Roussin's Verfahren scheint am Einfachsten in folgender Weise erklärt werden zu können. Das beim Eintragen in die heisse Schwefelsäure Wasserstoff u. schweflige Säure entwickelnde Zink reducirt die Nitrogruppen. Diese Reduction geht nicht in allen Theilen des Gemisches gleich weit. Bis zur Amidgruppe scheint sie nicht zu gehen; hiergegen spricht nämlich der Umstand, dass Isodinitroanthrachinon, welches sich gegen Schwefelsäure ähnlich farbstoffbildend wie Dinitronaphtalin verhält, zu Diamidoanthrachinon reducirt, und mit Schwefelsäure erhitzt, keinen Farbstoff mehr giebt. Dass sich theilweise Imidgruppen bilden, deutet die in der Reactionsmasse leicht nachweisbare Anwesenheit von Ammoniaksalz an; dass auch Azogruppen entstehen, geht aus dem Auftreten von Stickstoff in den entweichenden Gasen hervor, dessen Menge d'Aguiar und Bayer zu 8 p. c. des im angewandten Dinitronaphtalin enthaltenen bestimmten. Endlich muss man wegen des geringen Zinkverbrauches annehmen, dass ein Theil nur bis zur Nitrosogruppe reducirt wird, welche leichter ausstossbar als die Nitrogruppe sein muss.

Nach PERSOZ lässt sich die Umwandlung des Dinitronaphtalins sogar ohne Anwendung reducirender Mittel beim gesteigerten Erhitzen der Schwefelsäure (auf 300°) ausführen; doch ist hierbei eine Reduction durch schweflige Säure, welche sich aus der Oxydation eines Theiles der Substanz entwickeln könnte, nicht ausgeschlossen. Die Ersetzung der reducirten Stickstoffgruppen durch die Chinonsauerstoffe vollzieht sich, vorausgesetzt, dass die Stellung der Nitrogruppen der Chinonstellung entspricht, in derselben Weise, in welcher das Diimidonaphtol (Ann. Chem. Pharm. **134.** 375) in Oxyimidonaphtol und Oxynaphtochinon übergeht (Ann. Chem. Pharm. **154.** 303). Gleichzeitig giebt die Schwefelsäure einen Theil ihres Sauerstoffes ab und damit zur Bildung von Dioxynaphtochinon nach folgender Gleichung Veranlassung: $\Theta_{10}H_6.\Theta''_2 + 2S\Theta_3 = \Theta_{10}H_4 \begin{matrix} \Theta''_2 \\ (\Theta H)_2 \end{matrix} + 2S\Theta_2$. (Ann. Ch. Pharm. **162.** 321.)

Ueber eine aromatische Glykolsäure, von W. DITTMAR und AUG. KEKULÉ. Aus dem Xylol des Steinkohlentheeröles ist bereits im Jahre 1865 von KÖRNER das Chlorid eines zweiwerthigen Alkohols dargestellt worden, welches 1867 von LAUTH und GRIMAUX beschrieben und von letzterem später (C.-Bl. 1870. 435) in einen aromatischen Glykol verwandelt wurde. Inzwischen waren im Laboratorium von KEKULÉ Versuche in ähnlicher Richtung angestellt worden und CZUMPELIK (C.-Bl. 1870. 421) hatte aus der Cuminsäure eine der Milchsäure analoge einbasisch-zweiwerthige Säure dargestellt. Gleichzeitig hatten es die Vff. unternommen, das erste Glied dieser Säurereihe, die *Oxymethylphenylameisensäure*, darzustellen:

$\Theta_6H_4\begin{cases}\Theta H_3\\ \Theta\Theta_2H\end{cases}$	$\Theta_6H_4\begin{cases}\Theta H_2Cl\\ \Theta\Theta_2H\end{cases}$	$\Theta_6H_4\begin{cases}\Theta H_2\Theta H\\ \Theta\Theta_2H\end{cases}$
Methylphenylameisens. (Toluylsäure.)	Chlormethylphenylameisens.	Oxymethylphenylameisens.

Als Ausgangspunkt für die Darstellung dieser aromatischen Glykolsäure musste Toluylsäure verwendet werden, und zwar bereiteten sich die Vff. dieselbe aus Cymol, welches sie durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Campher darstellten. Im Originale ist die Darstellung näher beschrieben. Daraus ist hervorzuheben, dass neben der Toluylsäure beträchtliche Mengen Terephtalsäure* erhalten wurden. Die Trennung beider Säuren gelingt leicht durch Darstellung der Kalksalze, da der toluylsaure Kalk in Wasser ziemlich löslich, der terephtalsaure Kalk dagegen, besonders bei Anwesenheit eines geringen Kalküberschusses, fast unlöslich ist. Noch zweckmässiger ist die folgende Methode. Man behandelt das Säuregemisch mit Aether, wodurch fast nur Toluylsäure in Lösung geht, während die Terephtalsäure zurückbleibt. Man destillirt dann die Toluylsäure mit Wasserdampf über, um geringe Mengen von Terephtalsäure zu entfernen, die in die ätherische Lösung mit übergegangen waren. Jetzt, wo nur wenig Terephtalsäure zugegen ist, geht die Toluols. mit den Wasserdämpfen ziemlich rasch über. Verschiedene Präparate von Toluylsäure, die die Vff. unter den Händen hatten, schmolzen zwischen 177 und 179°. Der Schmelzpunkt der am sorgfältigsten gereinigten Säure wurde bei 178° gefunden. (Gelegentlich der Darstellung von Toluols. haben sich die Vff. überzeugt, dass bei der *Oxydation des Cymols* durch Salpetersäure reichliche Mengen von Essigsäure entstehen. Dadurch gewinnt die Ansicht an Wahrscheinlichkeit, dass das Cymol Propylmethylbenzol ist. Die Bildung der Essigsäure erklärt sich nämlich leicht, wenn man in dem Cymol normales Propyl annimmt; sie ist kaum zu deuten, wenn statt dessen Isopropyl angenommen werden soll.) Die Toluylsäure wurde zunächst in *Brommethylphenylameisensäure* umgewandelt, was am zweckmässigsten durch Erhitzen der Säure auf 160—170°, während dessen man mittels eines Wasseraspirators Brom in Dampfform hindurchsaugt, geschieht. Die Oxysäure gewann man aus der bromhaltigen Säure durch Kochen mit Barytwasser. Sie bildet kleine Blättchen oder platte Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt nur wenig höher als der der Toluylsäure. Sie sublimirt in federartig gruppirten Nadeln. Das Silbersalz wurde analysirt, wodurch die Formel $\Theta_8H_7Ag\Theta_3$ bestätigt wurde. (Ann. Chem. Pharm. **162.** 337.)

---

*Das Auftreten der Terephtalsäure bei der Oxydation des Cymols und auch des Xylols mit Salpetersäure ist seither, wenn nicht übersehen, so doch nicht hinlänglich berücksichtigt worden; wahrscheinlich weil die meisten Beobachter die einbasischen Säuren, deren Darstellung sie beabsichtigten, mit Wasserdampf abzudestilliren pflegten. So hat sich bei Manchen die Meinung festgesetzt, durch Salpetersäure würden nur die Monocarbonsäuren gebildet. Diese Ansicht ist nach beiden Richtungen hin irrig. Versuche in KEKULÉ's Laboratorium haben wiederholt gezeigt, dass durch Salpetersäure aus Cymol neben der gewöhnlichen Toluylsäure auch Terephtalsäure, und aus Theerxylol neben Toluylsäure und Isobutylsäure auch Terephtalsäure und Isophtalsäure gebildet werden. Andererseits ist daselbst wiederholt beobachtet worden, dass das Xylol des Steinkohlentheers bei Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure neben Terephtalsäure und Isophtals. auch Toluylsäure und Isotoluylsäure liefert.

Reaction auf Brucin, von H. Hager. Versetzt man eine farblose Brucinlösung mit verdünnter Schwefelsäure, fügt gepulverten Braunstein hinzu und lässt unter häufigem Umschütteln einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so resultirt ein Filtrat, welches je nach der Brucinmenge eine gelblichrothe bis blutrothe Farbe hat. Die Lösung giebt mit Pikrinsäure eine gelbliche amorphe Fällung, mit Kalidichromat dagegen, sobald kein Strychnin zugegen ist, keine Fällung. Versetzt man das Filtrat ferner mit conc. Salpetersäure, kocht auf und fügt der erkalteten, nunmehr gelben Flüssigkeit Zinnchlorürlösung hinzu, so erfolgt immer noch eine violette Farbenreaction. (Pharm. C.-H. 12. 410; Zeitschr. anal. Chem. 11. 201.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 45. **Chemisches Central-Blatt.** 6. November 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7¹/₃ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Landolt, Ueber die *Refractionsäquivalente der Elemente* C̶, H und O̶. Werden dieselben aus Verbindungen berechnet, welche der Fettkörpergruppe angehören, so stimmen die erhaltenen Werthe nicht mehr bei Anwendung auf die aromatischen Substanzen, sondern sie ergeben sich als erheblich zu klein. Aus verschiedenen Benzolderivaten leiten sich aber für das Refractionsäquivalent des Kernes C̶$_6$ ganz übereinstimmende Zahlen ab, wenn den Berechnungen Constitutionsformeln zu Grunde gelegt werden und man für die Kohlenstoffatome der Seitenketten, wenn dieselben blos durch eine Affinität vereinigt sind, sowie für die Wasserstoff- und Sauerstoffatome die nämlichen Werthe annimmt wie in den Fettkörpern. (Naturf.-Vers. zu Leipzig; Chemische Section.)

A. Michaelis, Versuche über *Uebersättigung*. Eine Mischung von *Phosphorchlorür* und *Brom* beim Hineinbringen eines Krystalles der festen Verbindung PCl_3Br. Da dieses Erstarren nicht durch einen festen spitzen Körper oder durch Hinzufügen von PCl_5 oder PBr_5 eintritt, durch Erkalten auf —15° aber zwar ein Erstarren eintritt, die entstandenen Krystalle aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder zerfliessen, so scheint in der flüssigen Verbindung eine mit der festen PCl_3Br_4 isomere Verbindung vorzuliegen. — Ferner bemerkt M., dass geschmolzenes *Phosphorsulphobromid* durch Hineinbringen einer kleinen Menge der festen Verbindung ebenfalls erstarrt. **R. Weber** fügt, an diese Mittheilung anknüpfend, hinzu, dass sich das *Glycerin* dem Phosphorsulphobromide ähnlich verhalte, indem nach Gladstone's Beobachtungen eine Partie theilweise geschmolzenen Glycerins beim Erkalten über der festen krystallisirten Substanz leicht vollständig erstarrt, während bekanntlich flüssiges Glycerin, ohne fest zu werden, sehr stark abgekühlt werden kann. (Naturf.-Vers. zu Leipzig; Chemische Section.)

F. Schulze, Ueber die *Transpiration von Salzlösungen*. Im Anschlusse an eine frühere in Poggendorff's Annalen publicirte Arbeit über die Sedimentirerscheinungen hat S. bei einer Reihe von wässrigen Lösungen die Cohäsionsverhältnisse geprüft. Es stellt sich heraus, dass der Grund des Sedimentireffectes und der hiermit im Zusammenhange stehenden Erscheinungen, welche durch Alaun, Leim, Kalk etc. herbeigeführt werden, nicht sowohl in Cohäsions- als vielmehr in Adhäsionseffecten zu suchen sei. Dagegen hat sich aus den vergleichenden Untersuchungen über die Cohäsionsverhältnisse von Lösungen das interessante Resultat ergeben, dass die Verschiebbarkeit der Flüssigkeitstheile gegen einander oder die Consistenz der Flüssigkeit in einem bestimmten Zusammenhange mit den Atomgewichten der gelösten Stoffe steht. Die Versuche werden noch vielfältig erweitert u. modificirt werden müssen. Worüber S. jetzt schon mit voller Sicherheit berichten kann, betrifft die als ein gewisser Maasstab für die Verschiebbarkeit der Flüssigkeitstheile (innere Reibung) dienende Geschwindigkeit des Stromlaufes in capillaren Röhren. Lässt man vergleichsweise Kalium-, Natrium-, Lithium-, desgl. Barium-, Strontium-, Calcium-, Magnesium-Lösungen bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke durch Capillarröhren fliessen, so ist bei den Stoffen der beiderlei Kategorien der Stromlauf um so schneller, je

Namen der in Wasser gelösten Salze	I. Temperat.-Grade C.	I. spec. Gew.	I. Zeitdauer des Durchlaufs	II. Temperat.-Grade C.	II. spec. Gew.	II. Zeitdauer des Durchlaufs	III. Temperat.-Grade C.	III. spec. Gew.	III. Zeitdauer des Durchlaufs	IV. Temperat.-Grade C.	IV. spec. Gew.	IV. Zeitdauer des Durchlaufs	V. Temperat.-Grade C.	V. spec. Gew.	V. Zeitdauer des Durchlaufs
K Cl	19°,2	1,1058	81″	19°,8		1850″	18°,0		135″	18°,2		322″	17°,5		2558″
	16°,0	1,107	88″				16°,0	1,107	140″						
K Br	19°,2	1,1058	78″	19°,8		1715″	18°,0		129″	17°,4		315″	16°,6		2508″
K J	19°,2	1,1058													
	20°		77″	19°,8		1759″	18°,0		127″	17°,4		309″	16°,6		2501″
Na Cl	19°,2	1,1058					18°,0		173″	18°,2		423″	17°,5		3500″
	20°,0		108″	20°,0		2426″									
Li Cl	18°,8	1,106	154″	18°,8		3786″	18°,0		256″	18°,2		634″	17°,5		5139″
H Cl	19°,2	1,1058	112″												
Mg Cl	16°,2	1,107													
	16°,0		151″	16°,2		3616″	16°,0		244″	16°,0		603″	16°,6		4763″
Ca Cl	16°,2	1,107		16°,2		2906″									
	16°,0		122″				16°,0		197″	16°,0		486″	15°,6		3918″
Sr Cl	16°,2	1,107		16°,2		2507″									
	16°,0		106″				16°,0		172″	16°,0		417″	16°,6		3292″
Ba Cl	16°,2	1,107		16°,2		2385″							16°,6		3070″
	16°,0		100″				16°,0		160″	16°,0		389″			

Durchmesser des Capillarrohres IV = 1,235 Mmtr.
Durchmesser des Rohres V = 0,1694 Mmtr.

Volumen der durchgelaufenen Flüssigkeitsmenge bei Rohr I = 69,4 C.-C., bei den übrigen Röhren ungefähr ebenso viel.

Länge der abvisirten Flüssigkeitssäule in dem weiten Rohre = 30 Cmtr.

Länge d. Capillarröhren 33 Cmtr.

In 1,128 Grm. der KCl-Lösung war enthalten 0,1885 Grm. KCl.

In 1,113 Grm. desgl. 0,184 Grm. KCl, also das Verhältniss von 1:6.

In 1,108 Grm. der NaCl-Lösung war enthalten 0,167 NaCl, also das Verhältniss 1 : 6,5.

In 1,1315 Grm. der LiCl-Lösung war enthalten 0,217 LiCl, also 1 : 5,5.

Die Durchmesser der Capillarröhren II, III u. IV liegen zwischen denen von I und V.

grösser das Atomgewicht des betr. Metalls, während bei den Haloidsalzen derselben Metalle es einen nur geringen Unterschied bedingt, ob das Metall mit Chlor, Brom oder Jod verbunden ist. Mit jener Gesetzmässigkeit stimmt auch überein, dass ein fester Körper, z. B. eine Glaskugel, dessen spec. Gew. so abgepasst ist, dass es nur wenig grösser ist als dasjenige der zu prüfenden Flüssigkeit, in letzterer schneller fällt, wenn das Atomgewicht des gelösten Salzes grösser ist als in der anderen Flüssigkeit von genau demselben specifischen Gewichte, also z. B. in Chlorkaliumlösung schneller als in Chlornatriumlösung und in letzterer schneller als in Chlorlithiumlösung. Die Versuche mit den Capillarröhren waren auf folgende Weise eingerichtet. Zunächst waren correspondirende Lösungen von genau gleichem spec. Gew. und zwar resp. 1 Thl. Salz auf ungefähr 10 Thle. Wasser bereitet. Vereinzelte Versuche mit weit verdünnteren Lösungen wurden an chlorsaurem Kali, dessen Löslichkeit nur einen schwachen Concentrationsgrad anzuwenden gestattete, und an Chlorrubidium, von welchem ein nur kleines Quantum zur Disposition stand, angestellt.

Als Apparat dienten etwa 40 Cmtr. lange Glasröhren, von dem Durchmesser eines gewöhnlichen Reagirglases (ca. 2 Cmtr.), an deren unterem Ende die verschiedenen Capillarröhren, letztere etwa 33 Cmtr. lang, angeblasen waren. In der Nähe des oberen und des unteren Endes der weiteren Röhren waren Ringe umgelegt, deren Entfernung bei allen Röhren 30 Cmtr. betrug. Die Röhren wurden mit den betreffenden Flüssigkeiten gefüllt, beim Ablaufen der letzteren eine Secundenuhr in Gang gesetzt, sobald das Niveau der Flüssigkeit am obersten Ringe angekommen war und die Secundenuhr arretirt, sobald die Flüssigkeit an dem unteren Ringe vorbeiging. Da bei allen correspondirenden Versuchen das spec. Gew. und die Temperatur der verschiedenen Flüssigkeiten fast gleich waren, so befanden sich dieselben bei dem Durchgange durch die Capillare unter demselben Drucke und der Temperatureinfluss auf die Beweglichkeit der Flüssigkeitstheile war derselbe.

Die Versuchsresultate leuchten aus den ohne Weiteres verständlichen Zahlen der vorstehenden Tabelle entgegen; vor allen Dingen also: dass die Chlorkalium-Lösung durch alle Röhren schneller durchläuft als die Lösung des Chlornatriums und diese schneller als diejenige des Chlorlithiums. Die Zahlenverhältnisse sind bei dem weitesten Capillarrohre wie 100, 127 und 190, bei dem engsten Rohre wie 100, 137 und 200. Die Chloride von Barium, Strontium, Calcium und Magnesium zeigen gegen einander dieselbe allgemeine Gesetzmässigkeit, ordnen sich aber nicht mit den Chloriden der Alkalimetalle zu derselben Reihe. Die Differenzen derselben Stoffreihe vergrössern sich mit Verminderung des Rohr-Calibers, aber bei Weitem nicht so sehr, wie die Verminderung der Differenz mit der verminderten Concentration der Lösungen zunimmt. Die nicht in die Tabelle mit aufgenommenen Versuche mit Lösungen von nur 1,059 spec. Gew., entsprechend ungefähr der doppelten Verdünnung, haben für das engste Rohr bei Chlorkalium und Chlornatrium ergeben die Zahlen 2555″ und 2955″, d. i. das Verhältniss 100 : 115,6, für das weiteste Rohr 89″ und und 101″ oder das Verhältniss von 100 : 112,3.

Durch Vergleichung einer grösseren Mannigfaltigkeit von Concentrationen wird ein allgemeiner und auf den absoluten Concentrationsgrad anwendbarer Zahlenausdruck zu suchen und zugleich aus dem den gleichen specifischen Gewichten der verschiedenen Lösungen entsprechenden Gehalte an fester Substanz, sowie aus den Atomgewichten die relative Zahl der Metallatome in der Volumeinheit zu berechnen und erst dann der wirkliche Zahlenausdruck für das Verhältniss der Stromlaufgeschwindigkeiten zu den Atomgewichten zu finden sein.

Bezüglich der Alkalimetalle bedauert S., dass er noch nicht zugleich über Rubidium u. Cäsium berichten kann. (Naturf.-Vers. zu Leipzig; Chem. Section.)

3. Anorganische Chemie.

G. Gore, Ueber das *Auflösungsvermögen des flüssigen Ammoniaks.* Vf. hat die Wirkung des flüssigen Ammoniaks auf 250 verschiedene Substanzen untersucht u. gefunden, dass unter den Elementen nur die Alkalimetalle, ferner Jod, Schwefel u. Phosphor gelöst werden; von den Salzen sind am reichlichsten die Nitrate, die Chloride, die Bromide und Jodide löslich, während die Oxyde, Fluoride, Carbonate, Sulphide und Sulphate im Allgemeinen unlöslich sind. Einige Salze, namentlich gewisse Chloride, Bromide, Jodide und Sulphate absorbiren das Ammoniak und schwellen damit auf, ohne indess gelöst zu werden. Verschiedene organische Verbindungen wurden mit der ammoniakalischen Kaliumlösung behandelt; das freie Kalium verschwand, Kohlenstoff wurde indess nicht abgeschieden. (Philosoph. Magaz. [4] **44.** 315.)

E. Duvillier, Neue Methode zur *Darstellung der Chromsäure.* 100 Thle. chroms. Baryt werden mit 100 Thln. Wasser angerührt und dann mit 140 Thln. Salpetersäure von 40° B. versetzt. Nachdem die Flüssigkeit gehörig gemischt ist, fügt man noch 200 Thle. Wasser hinzu und erhitzt 10 Min. lang zum Sieden. Die der Ruhe überlassene Flüssigkeit scheidet rasch grosse Mengen von salpetersaurem Baryt ab. Die erkaltete, darüber stehende Flüssigkeit enthält nur noch 4 Thle. Nitrat auf 100 Thle. gelöster Substanz. Nach der

Decantation concentrirt man die Lösung, bis ihr Volumen ungefähr dem der angewandten Salpetersäure gleich ist. Hierbei scheidet sich der grösste Theil des Nitrates aus und nach dem Abkühlen erhält man eine Chromsäurelösung, die nur 0,5 p. c. salpeters. Baryt enthält. Man verjagt die überschüssige Salpetersäure durch Abdampfen bis nahe zur Trockne, setzt Wasser zu, dampft wieder ein etc., bis man durch einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab keine weissen Nebel mehr erhält. Die hiernach hinreichend conc. Chromsäurelösung krystallisirt in schwarzen Warzen und ist für die meisten Zwecke hinreichend rein. Um ein vollkommen reines Product zu erhalten, fällt man den noch nicht vorhandenen Baryt durch eine entsprechende Menge Schwefelsäure. (C. r. **75**. 711.)

R. Böttger, Ueber das Verhalten gewisser *Metalle zu einer Auflösung von Ferridcyankalium.* Man war bisher allgemein der Ansicht, dass der Wasserstoff, welcher von einem im Kreise einer Volta'schen Batterie als Kathode dienenden Palladiumbleche absorbirt worden, bei seinem Freiwerden stark reducirende Eigenschaften zeige, z. B. (wie selbst Graham als ein eigenthümliches Merkmal dieses sogen. activen Wasserstoffes angegeben) Ferridcyankalium in Ferrocyankalium und Eisenoxydsalze in Eisenoxydulsalze überführe. Diese Ansicht ist indess, nach des Vf's. Beobachtungen, nicht stichhaltig; er hat nämlich gefunden, dass das Palladium für sich schon, ohne mit Wasserstoff auf elektrolytischem Wege beladen zu sein, nebst noch einigen anderen Metallen, die Eigenschaft besitzt, in gewisse Salzsolutionen auf kurze Zeit eingelegt, diese theilweise zu reduciren oder auf eine niedere Oxydationsstufe zurückzuführen, insbesondere Ferridcyankalium in Ferrocyankalium, Eisenchlorid in Eisenchlorür und schwefels. Eisenoxyd in schwefels. Eisenoxydul zu verwandeln. Um diese Thatsache fernerweit zu constatiren, braucht man sich nur eine verdünnte Lösung von 5 Decigrm. Ferridcyankalium in 100 C.-C. destillirten Wassers zu bereiten und darin ein reines Palladiumblech bei mittlerer Temperatur und bei Abschluss von Licht 10 Min. lang verweilen zu lassen. Fügt man dann nach Ablauf dieser kurzen Zeit einige Tropfen einer reinen Eisenoxydsalzlösung hinzu, so giebt sich auf der Stelle die Bildung von Berlinerblau zu erkennen, zum Beweise, dass schon in dieser kurzen Zeit das Palladium vermochte, das Ferridcyankalium in Ferrocyankalium überzuführen. Ganz gleich dem Palladium verhält sich in dieser reducirenden Eigenschaft das Thallium, Magnesium und Arsen, während die folgenden Metalle sich gegen die genannte Salzlösung in einem gleichen Zeitraume völlig indifferent verhalten: Platin, Zink, Cadmium, Aluminium, Kupfer, Indium, Blei, Kobalt, Silber, Quecksilber, Zinn, Wismuth, Antimon, Gold, Tellur, Mangan und Eisen. Beim Einlegen eines reinen Eisenbleches in Ferridcyankaliumlösung sieht man zwar sehr bald sich Eisencyanür-Cyanid (Berlinerblau) sich abscheiden, indess giebt die davon abfiltrirte Flüssigkeit bei Zusatz eines Eisenoxydsalzes keine Spur von Ferrocyankalium zu erkennen. (Polyt. Notizbl. **27**. 273.)

R. Böttger, Ueber ein auffallendes Verhalten der *Metalle zu einem Gemische von Ferridcyankalium und Eisenchlorid.* Bereitet man eine Lösung von 0,5 Grm. Ferridcyankalium in 100 C.-C. destillirten Wassers und vermischt dieselbe mit einem gleichen Volumen einer Lösung von Eisenchlorid von derselben Concentration, so entsteht bekanntlich kein blauer Niederschlag, sondern eine mehr oder weniger bräunlichgelb gefärbte Flüssigkeit. Legt man in dieses Gemisch ein kleines Stück irgend eines Metalles, am besten in Blechform, so bekleidet sich dasselbe innerhalb 10 Min. mit einem schönen, ziemlich festsitzenden blauen Ueberzuge (von Berlinerblau). Eine Ausnahme hiervon macht, wie es scheint, nur das Platin und das Gold. Berührt man diese letzteren Metalle aber innerhalb der Flüssigkeit mit einem Stückchen Antimon oder Retortenkohle, d. h. mit einem elektronegativeren Körper, so sieht man in kurzer Zeit auch diese genannten zwei edeln Metalle sich mit jener blauen Schicht überziehen. Diese Beobachtung differirt insofern von einer früheren von Schönbein gemachten, als derselbe fand, dass, wenn man Platin oder irgend ein anderes Metall innerhalb des erwähnten Gemisches zur negativen Elektrode mache, sich dasselbe mit Berlinerblau bekleide, während in diesem Falle das sich mit Berlinerblau bekleidende Platin oder Gold in Berührung mit Antimon oder Retortenkohle als elektropositiver Erreger functionirt. (Polyt. Notizbl. **27**. 304.)

J. A. Kappers hat übereinstimmend mit K. J. Bayer (C.-Bl. 1872. 499) nachgewiesen, dass die von Krecke beobachteten *angeblichen Zersetzungserscheinungen beim Manganchlorür* (C.-Bl. 1872. 289) auf einen Kobaltgehalt des Salzes zurückzuführen sind. Ihm war auch die Veränderung des Manganchlorürs beim Eindampfen der von der Chlorbereitung herrührenden Flüssigkeit, die durch Präcipitation mittels Natriumcarbonates von Eisen gereinigt war, aufgefallen. Er vermuthete sogleich Kobaltchlorür, und wirklich war denn auch der mittels Schwefelammonium erhaltene Niederschlag kobalthaltig. Zunächst bemühte er sich, aus der rohen Manganchlorürlösung reines Salz darzustellen und wählte dazu das folgende Verfahren. Er neutralisirte die Lösung mit Kreide, setzte dann noch mehr Kreide zu und erhitzte zum Sieden, dampfte hernach die filtrirte Lösung zur Krystallisation ein, rahmte die erste sich bildende Krystallhaut (Gyps) ab und benutzte die später kommenden rosenrothen Krystalle des Manganchlorürs zur Darstellung des reinen Salzes. Er löste sie zu diesem Zwecke in Wasser, setzte 1 Aeq. Natriumacetat hinzu und liess Schwefelwasserstoff

hindurch strömen, filtrirte von dem Schwefelkobalt und Schwefelnickel ab, fällte das Mangan aus dem Filtrate mittels Natriumcarbonat und löste zuletzt den gut ausgewaschenen Niederschlag in unzureichender reiner Salzsäure. Das auf diesem Wege erhaltene Manganchlorür, völlig frei von Eisen, Kobalt und Nickel, zeigte keine Farbenänderung, wenn es nach der Angabe von Krecke behandelt wurde. Die Lösung blieb während der ganzen Operation rosenfarbig und das Salz löste sich auch ganz farblos wegen der geringen Löslichkeit in absolutem Alkohol. Vf. zeigte weiter, dass die Farbenänderung, welche Berzelius, Krecke und er an dem auf gewöhnliche Weise gereinigten Manganchlorür wahrgenommen haben, unbedingt von Kobalt herrührt. Wenn er nämlich zu einer conc. Lösung des reinen Salzes einen Tropfen Kobaltchlorür setzte, so trat bei Erhitzung die erwähnte Farbenänderung auf. Vf. meint beobachtet zu haben, dass das Manganchlorür in der Siedehitze weniger löslich ist als bei niedrigerer Temperatur. (Ber. Chem. Ges. 5. 582.)

C. Scheibler, Ueber *neue Säuren des Wolframs, welche Phosphorsäure enthalten*. In einer vor Jahren erschienenen ausführlichen Arbeit über die wolframsauren Salze, welche durch spätere Untersuchungen Marignac's ihre Bestätigung fand, lehrte der Vortragende eine neue Säure des Wolframs, die *Metawolframsäure*, kennen, welche neben anderen bemerkenswerthen Eigenschaften die Fähigkeit zeigte, mit allen basischen Pflanzen- oder Thierstoffen in saurer Lösung Niederschläge zu liefern, welche sich mithin als ein wichtiges Hülfsmittel zur Abscheidung dieser organischen Basen erwies. Er hob damals hervor, dass man, statt der etwas schwierig zu erhaltenden Metawolframsäure, sich hierzu auch mit Vortheil der gewöhnlichen wolframsauren Natronsalze, welche vorher mit Phosphorsäure in kochender Lösung behandelt worden seien, bedienen könne, und sprach die Vermuthung aus, dass die mit Phosphorsäure behandelten Lösungen der gewöhnlichen wolframsauren Salze wahrscheinlich Metawolframsäure enthielten. Redner hat sich jedoch in neuerer Zeit überzeugt, dass bei der Einwirkung der Phosphorsäure auf wolframsaure Salze wesentlich neue Säuren, Doppelsäuren, welche Wolframsäure und Phosphorsäure enthalten, entstehen und dass diese Säuren sich zur Fällung organischer Basen viel besser eignen, als die früher empfohlene Metawolframsäure.

Löst man das sog. zweifach wolframsaure Natron ($W_7\Theta_{25}Na_6H_8 + 12H_2\Theta$) unter Zusatz der Hälfte seines Gewichtes Phosphorsäure (von 1.13 spec. Gew.) in kochendem Wasser u. lässt kurze Zeit sieden, so krystallisirt in der Kälte bei passender Concentration nach einigen Tagen ein Natronsalz in schönen Krystallen heraus, welches Wolframsäure u. Phosphorsäure enthält. Die Analysen dieser Krystalle, welche nicht ohne Schwierigkeiten waren, lieferten Zahlen, die annähernd zu der empirischen Formel $P_2W_6\Theta_{31}Na_6H_{11} + 13H_2O$ führten, doch giebt der Vortragende diese Formel, sowie die folgenden für die isolirten Phosphowolframsäuren nur mit Vorbehalt als einen ungefähren Ausdruck für die analytischen Ergebnisse. Die Form dieses Natronsalzes gehört nach Messungen, die Groth aus Strassburg ausgeführt hat, dem triklinischen Systeme an; a : b : c = 0,8321 : 1 : 0,7030. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit Chlorbarium, so fällt das schwer lösliche Bariumsalz, welches leicht ausgewaschen werden kann, und wird dasselbe in heissem Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst, aus der Lösung das Barium durch Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat eingedampft*, so krystallisirt die freie Doppelsäure: *Phosphowolframsäure*, in prachtvollen diamantglänzenden, stark lichtbrechenden Oktaëdern heraus, welche nach der Untersuchung von Groth optisch einfach brechend sind, also dem regulären Systeme angehören. Ihre Zusammensetzung wird durch die empirische Formel $PW_{11}\Theta_{43}H_{15} + 18H_2\Theta$ ausgedrückt. Die in Wasser sehr leicht löslichen Krystalle verwittern an der Luft ausserordentlich rasch, zu einem weissen Pulver zerfallend; eine bei $+12\frac{1}{2}°$ C. gesättigte Lösung der Säure enthielt 66,85 wasserfreie Säure (Glührückstand).

Geht man statt von dem zweifach wolframsauren Natron von dem käuflichen einfach sauren wolframsauren Natron aus, indem man dasselbe ebenfalls kochend mit Phosphors. behandelt, die alkalisch reagirende Lösung mit Salzsäure neutralisirt, aus derselben das Bariumsalz fällt und dieses wie vorhin zerlegt, so erhält man eine etwas anders zusammengesetzte Doppelsäure von anderer Krystallform. Diese Krystalle, welche man für Würfel halten könnte, gehören wegen ihres optischen Verhaltens nicht dem regulären Systeme an; sie sind noch nicht gemessen. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $PW_{10}\Theta_{38}H_{11} + 8H_2\Theta$ wiedergegeben. Diese beiden Phosphowolframsäuren sind im höchsten Grade den beiden von Marignac beschriebenen Silicowolframsäuren: $SiW_{12}\Theta_{42}H_8 + 29H_2\Theta$ u. $SiW_{10}\Theta_{32} + x$ aq ähnlich und zeigen auch ein fast gleiches Verhalten wie für diese Säuren angegeben ist. (Naturf.-Vers. zu Leipzig; Chemische Section.)

Schützenberger und **Fontaine**, Ueber *Phosphorplatinverbindungen* (vgl. C.-Bl. 1872. 419). (Bull. Soc. Chim. 18. 148.)

---

* Färbt sich hierbei das Filtrat durch hineingefallenen Staub etwas blau, so oxydirt man durch 2—3 Tropfen Salpetersäure.

4. Organische Chemie.

F. Salomon giebt einen Ueberblick über *die nach der Structurtheorie möglichen geschwefelten Kohlensäureäther* u. zeigt hierauf den bis dahin noch nicht bekannt gewesenen, das Radical Carbonyl enthaltenden *Monosulphocarbonsäureäther*, $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{SC_2H_5}{OC_2H_5}$, vor, welcher durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriummercaptid nach der Gleichung: $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{Cl} + C_2H_5NaS = CO\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{SC_2H_5} + NaCl$ erhalten war. Dieser Aether hat einen Siedep. von 155—156°, während der isomere Aether, $CS\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{OC_2H_5}$, bei 161° siedet. Ausserdem sind beide Aether durch ihr Verhalten gegen weingeistige Kalilauge verschieden, denn während die das Radical Sulphocarbonyl enthaltende Verbindung nach der Gleichung

$$CS\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{OC_2H_5} + KHO = CS\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{OK} + C_2H_5,HO$$

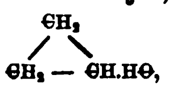
äthylmonosulphocarbs. Kali

zerfällt, liefert der neue Aether bei dieser Zersetzung kohlens. Kali, Mercaptan u. Alkohol.

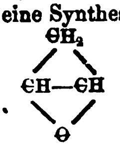
$$CO\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{SC_2H_5} + 2(KHO) = CO\genfrac{}{}{0pt}{}{OK}{OK} + C_2H_5HS + C_2H_5HO.$$

In ähnlicher Weise verläuft die Zersetzung der letztgenannten Verbindung mit Ammoniak, es entstehen Urethan und Mercaptan. Das Verhalten des Körpers $CS\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{OC_2H_5}$ gegen NH_3 ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. (Naturf.-Vers. zu Leipzig; Chem. Section.)

Carstanjen, *Constitution des Allylalkohols.* Vf. empfiehlt für denselben die Ringformel



welche der Bildung desselben aus Glycerin und Dichlorhydrin am besten Rechnung trage und gleichzeitig die Entstehung von Crotonaldehyd aus Aldehyd erkläre. Namentlich werde diese Formel wahrscheinlich gemacht durch eine Reaction, welche der Vortragende kürzlich auffand. Epichlorhydrin liefert mit Na und CH_3J behandelt, neben CH_4 Akroleïn. eine Synthese, welche für das letztere die Formel



wahrscheinlich macht, welche durch H_2-Aufnahme die obige Formel geben würde. (Naturf.-Vers. zu Leipzig; Chem. Section.)

Hübner und **Schreiber**, Ueber *Fumar-* und *Maleïnsäure.* Nach den neuesten Beobachtungen der Genannten scheint auch das Maleïnsäureanhydrid mit Wasserstoff gewöhnliche Bernsteinsäure zu geben. Von den möglichen gesättigten und ungesättigten Formeln für diese Säuren, bei Berücksichtigung der Entstehung von isomeren Dibrombernsteinsäuren aus diesen Säuren werden daher nur die Formeln 1 und 5 oder 3 und 5 zulässig bleiben.

1.	2.	3.	4.	5.
$CH.COOH$	CH_2	$—CH.COOH$	$=CH$	$—C.COOH$
‖	‖	|	|	|
$CH.COOH$	$C(COOH)_2$	$—CH.COOH$	$CH(COOH)_2$	$CH_2.COOH.$

Durch diese Untersuchung würde daher das Vorhandensein neuer ungesättigter Verbindungen nachgewiesen sein. (Naturf.-Vers. zu Leipzig; Chemische Section.)

Fittig, Ueber einen *neuen Kohlenwasserstoff* aus dem Steinkohlentheer, der bei 98 bis 99° schmilzt und dessen Siedepunkt bedeutend höher als der des Anthracens liegt. Derselbe liefert bei der Oxydation eine zweibasische Säure, $C_{12}H_8<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COOH}$, woraus Fittig den Schluss zieht, dass der neue Kohlenwasserstoff sehr wahrscheinlich *Phenyl-Naphtalin*, $C_{10}H_7C_6H_5$, ist. (Naturf.-Vers. zu Leipzig; Chem. Section.)

Hübner berichtet, dass er in Gemeinschaft mit **Majert** aus *Toluol* und *Chlor* mit etwas *Jod Para-* und *Orthochlortoluol* erhalten hat. Das Gemisch der Chlortoluole gab oxydirt Parachlorbenzoësäure, ferner lässt sich aus demselben ein chlortoluolsulphos. Barium bilden, welches vollständig dem orthobromtoluolsulphos. Barium im Aussehen, in der Löslichkeit und im Krystallwassergehalte entspricht. Es ist daher, wenn man die Gleichartigkeit der so verwandten Chlor- und Bromtoluolsulphosäuren gelten lassen will, das Entstehen von 2 Chlortoluolen hier nachgewiesen. (Naturf.-Vers. zu Leipzig; Chem. Section.)

Schmitt, Ueber die Einwirkung von *Chlorkalklösung auf eine wässrige Lösung von salzsaurem Orthoamidophenol.* Hierbei wird letzteres (aus dem nicht flüchtigen Mononitro-

phenol dargestellt) in Dichlorazophenol übergeführt. Der Process vollzieht sich quantitativ scharf nach folgender Gleichung: $2(C_6H_4(HO)NH_2) + 8Cl = H_{12}H_6Cl_2(HO)_2N_2 + 6HCl$. In derselben Weise gelingt es, Anilin in Dichlorazobenzol umzuwandeln. (Naturf.-Vers. zu Leipzig; Chem. Section.)

H. Salkowski, Ueber die Einwirkung des *Ammoniaks auf Nitranissäure und ähnliche Körper*. Aehnlich wie das Ammoniak auf Aetherarten organischer Säuren wirkt, wirkt es auch auf diejenigen sich vom Benzol durch Vertretung eines Wasserstoffatomes durch die Gruppen OCH_3 oder OC_2H_5 herleitenden Verbindungen, welche ausserdem eine oder mehrere Nitrogruppen enthalten. Die auf diesem Wege aus dem *Trinitroanisol* und aus der *Dinitranissäure* entstehenden Körper, welche statt der ätherbildenden Gruppe die NH_2-Gruppe enthalten, hat S. früher beschrieben und legt der Versammlung von der Dinitranissäure, sowie der aus ihr auf dem angegebenen Wege entstehenden Chrysaniss. Präparate vor. Auf Mononitraniss. wirkt wässriges Ammoniak erst bei 100° und vollständig ist die Zersetzung erst bei 160° im zugeschmolzenen Rohre. Es entsteht so eine in röthlich gelben Nadeln krystallisirende *Nitroparamidobenzoësäure*. Durch Reduction mit Zinn und Salzs. geht dieselbe in eine *Diamidobenzoësäure* über und diese giebt bei trockener Destillation ein *Diamidobenzol*, welches mit dem von P. Griess neuerdings beschriebenen in allen Eigenschaften übereinstimmt. Diese Nitroparamidobenzoës. giebt, mit salpetriger Säure behandelt, eine Diazo-Verbindung, wahrscheinlich von der Formel $C_6H_3(NO_2)\begin{cases}N=N\\CO\end{cases}\!\!>O$. Beim Kochen mit Alkohol geht letztere in die gewöhnliche (Ortho-) Nitrobenzoësäure über, deren Identität durch zahlreiche Eigenschaften constatirt wurde. Da die Aniss. der Para-Reihe angehört, sonach die Seitenketten in der 1,4 Stellung enthält, so folgt aus obigen beiden Reactionen der Nitroparamidobenzoësäure, dass die gewöhnliche Nitrobenzoësäure und das neue von Griess beschriebene Diamidobenzol (Phenylendiamin) nicht dieselbe Stellung der Seitenketten besitzen können, was man nach den über die Constitution der seit längerer Zeit bekannten Phenylendiamine und der gewöhnlichen Nitrobenzoësäure geltenden Anschauungen annehmen musste. Auch das neue Phenylendiamin, welches wahrscheinlich die 1,2 Stellung besitzt, giebt nach der Beobachtung des Vortragenden bei der Oxydation Chinon, so dass dieses nunmehr aus allen drei Phenylendiaminen erhalten ist. Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf *Anissäure* selbst sind die Versuche des Vortragenden noch nicht abgeschlossen; nur so viel ist constatirt, dass beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 280° als wesentliches Product *Phenol* entsteht. (Naturforscher-Vers. z. Leipzig, Chemische Section).

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

H. Ludwig, Ueber *Pflanzenwachs*. (Arch. Pharm. [3] 1. 193.)

Maisch, *Afrikanischer Safran*. Vf. hat verschiedene Proben von sogen. afrikanischen Safran, welcher in Amerika importirt war, untersucht und konnte die meisten als zu Carthamus tinctorius gehörig recognosciren. Nur in einem Falle handelte es sich um die Blüthe einer Pflanze, welche wahrscheinlich zu der Familie der Scrophularineen gehörte, und die im getrockneten Zustande eine schmutzig braun-grüne Farbe darbieten. Dieselben sind etwa 1 Zoll lang, ca. $^1/_{10}$ Zoll im Durchmesser und haben eine Länge von $^3/_4$ Zoll, der Rachen glatt, die Blumenkrone etwas zweilippig, 1 Staubfaden unfruchtbar, die übrigen didynamisch. Kaltes Wasser wird dadurch gelb gefärbt. Offenbar ist die betreffende Drogue als Verfälschung von wirklichem Safran nicht zu gebrauchen, und nur der Name zur Täuschung geeignet. Es kann kaum einem Zweifel unterliegen, dass es sich um die Blüthen von Lyperia crocea Eckl. handelt, welche am Cap wächst und mehrfach als Färbemittel in England importirt wurde, wie dies Jackson auch dargelegt hat. (Pharm. Journal and Transact. [3] **2.** 824; N. Jahrbuch Pharm. **38.** 101.)

A. Rabuteau u. **F. Papillon**, Ueber die *gährungswidrigen und physiologischen Wirkungen des Natronsilicates*. In Bezug auf die Untersuchungen von Dumas über die Gährung (C.-Bl. 1872. 567) theilt Vf. einige Thatsachen mit, welche über den Einfluss des kiesels. Kalis auf gährungsfähige Substanzen Aufschluss geben. Er setzte verschiedenen organischen Flüssigkeiten (Most, Harn, Milch, Emulsion von bitteren und süssen Mandeln) entsprechende Mengen kiesels. Natron hinzu und beobachtete in allen Fällen entweder eine sehr bedeutende Verzögerung oder eine vollständige Verhinderung der Gährung. Vergleichsweise wurden einige Versuche mit Borax angestellt, wobei sich ergab, dass das Silicat weit kräftiger wirkt als letzterer. — Dies veranlasste den Vf. die Wirkung der beiden Salze auch auf den lebenden thierischen Organismus zu studiren. Ein Hund, dem 2 Grm. Borax in 40 Grm. Wasser gelöst in die Venen eingespritzt worden waren, liess keinerlei Aenderung in seinem Wohlbefinden erkennen, wogegen ein anderer, dem 7 Grm. Natronwasserglas in wässriger Lösung eingespritzt worden war, beträchtliche Störungen in seinen normalen Lebensfunctionen erlitt und starb. (C. r. **75.** 755.)

Béchamp, Ueber die Einwirkung von *Borax auf den Verlauf der Gährung*. Vf. hat

Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, dass die verzögernde Wirkung des Borax nicht der Borsäure zuzuschreiben ist, da letztere in freiem Zustande keinen Einfluss übt. Zweifach-kohlens. Alkalien wirken ebenfalls verzögernd, und zwar das Natronsalz stärker als das Kalisalz; jenes kommt in seiner Wirkung dem Borax am nächsten. (C. r. **75.** 837.)

W. Wenzel, Ueber *Abieten*, einen neuen Kohlenwasserstoff. Dieser Kohlenwasserstoff ist das Product der Destillation des terpentinartigen Ausflusses der in Californien einheimischen *Pinus sabiniana* Dougl., welche die trockenen Seiten der Vorberge der Sierra Nevada und die Küstenstriche bewohnt, und bekannter unter dem Namen Nussfichte oder Gräberfichte ist, weil ihre Samen ein Nahrungsmittel der Gräber-Indianer (Digger Indians) bilden. Während des Winters wird der Stamm eingeschnitten, worauf der Terpentin herausquillt, welchen man, weil sein ätherisches Oel sehr flüchtig ist, alsbald der Destillation unterwirft. Das so erhaltene Oel ist gewöhnlich schon farblos und dünnflüssig und bedarf zur vollständigen Reinigung nur noch einer Rectification. Es ist ein nicht unbeträchtlicher Handelsartikel, und hat während der letzten 8—10 Jahre unter den Namen *Abieten*, *Erasin*, *Aurantin*, *Theolin* etc. einen bedeutenden Ruf bekommen als Mittel zur Entfernung von Fett und anderen Flecken aus Kleidern, Möbeln etc., so dass es in dieser Beziehung dem Benzin wirksam Concurrenz macht. Um die chemische Natur dieses Oeles kennen zu lernen, wurden 17 Unzen einer fractionirten Destillation unterworfen, und das Uebergehende dreiunzenweise besonders aufgefangen. Die ersten 3 Unzen gingen bei 101° C. über, die zweiten bei einer um 1/4 Grad höheren Temperatur, mit jeder folgenden Portion stieg das Thermometer, bis es auf der fünften auf 104° angelangt war. Bei der sechsten oder letzten Portion erhob es sich rasch von 105 auf 115°, weshalb man das Feuer sogleich entfernte. Die Retorte enthielt jetzt noch eine Unze Fluidum von braunrother Farbe, welches in einer Porcellanschale verdunstet ein wenig eines festen Harzes hinterliess. Jede der 5 Portionen des Destillates zeigte einen Kochpunkt von 101°, ein Beweis, dass das Oel eine einfache homogene Substanz und kein Gemenge ist. Es ist farblos, dünnflüssig, riecht durchdringend, entfernt an Orangenöl erinnernd, besitzt ein sp. Gew. von nur 0,694 bei 16,5°, entzündet sich leicht und brennt mit weisser prächtiger rauchloser Flamme. Wasser löst nur Spuren, Weingeist von 95 Vol. Pc. 1/5 davon auf. Auf die Hand gegossen, verdunstet es rasch und erzeugt dabei ein Gefühl von Kälte. Ein 10 Stunden lang hindurchgeleiteter Strom von trockenem salzs. Gase übte keine bemerkbare Veränderung aus, Jod löste sich darin mit tiefer Purpurfarbe, Brom mit orangerother Farbe. Salpeters. von 1,43 wirkte nicht in der Kälte; mit Unterstützung von Wärme bis zum Sieden trat nur eine mässige Reaction unter Entwickelung salpetriger Dämpfe ein. Conc. Schwefels. verhielt sich in der Kälte und in der Wärme indifferent; auch Kalium wurde davon nicht verändert. Trockenes Chlorgas wurde von dem Oele reichlich absorbirt, es entwich dabei salzs. Gas, die Temperatur stieg und endlich erhielt man eine dicke Flüssigkeit, welche, nachdem daraus der Rest der Salzs. auf dem Wasserbade verjagt worden war, die Consistenz des Glycerins, ein sp. Gew. von 1,666 zeigte, keine Farbe besass, sich nicht in Wasser, wohl aber in warmem Weingeist löste, und ähnlich wie Terpentin (balsam of fir) schmeckte. Bei Vergleichung des Abietens mit dem Tereben (dem Kohlenwasserstoffe anderer Pinus-Arten) treten mehrere physikalische und chemische Unterschiede scharf hervor, vor allen im sp. Gew., welches beim Tereben 0,840, und im Kochpunkte, welcher bei letzterem 160° beträgt. Ferner absorbirt das Tereben mit Begierde salzs. Gas, und von Salpeters. wird es mit Heftigkeit angegriffen. Erst durch Einwirkung des Chlors auf das Abieten scheint ein wirkliches Substitutionsproduct zu entstehen, indem der Wasserstoff durch Chlor ersetzt wird, und zwar in dem Grade, dass sich dadurch das sp. Gew. von 0,694 auf 1,666 erhöht. Unterwirft man dieses Product der Destillation, so entweicht bei 256—260° viel Salzs., dann schwärzt es sich, brenzliche Producte treten auf und im Rückstande bleibt ein kohliger Körper. Das Abieten ist ein kräftiges Lösungsmittel für fette und ätherische Oele, mit Ausnahme des Ricinusöles, welches darin vollkommen unlöslich ist, während dagegen dieses Oel beinahe 2/3 seines Volumens von dem Kohlenwasserstoffe aufnimmt. Das Abieten löst ferner reichlich den Copaivabalsam, auch die Hälfte seines Gewichtes Canadabalsam; wenn man aber zu der letzteren lösung mehr Abieten setzt, so wird daraus das Harz des Balsams in weissen Flocken niedergeschlagen. Perubalsam bildet mit 1/8 seines Volnms Abieten eine klare Flüssigkeit; setzt man mehr Abieten hinzu, so erfolgt Trübung, und in der Ruhe scheidet sich der Ueberschuss auf der Oberfläche ab. Obgleich also das Abieten im Allgemeinen ein sehr gutes Lösungsmittel für fette und ätherische Oele ist, so löst es doch weder Ricinusöl, noch Canadabalsam, noch Perubalsam, welche hingegen ihrerseits ein Lösungsmittel für das Abieten sind. Brennt man das Abieten in einer Weingeistlampe und macht man die Flamme nicht zu gross, so erscheint diese schön weiss und ohne Rauch. Sein Dampf wirkt eingeathmet anästhesirend, und auf Insecten tödtlich. Mischt man Ricinusöl mit anderen Oelen und schüttelt dann eine solche Mischung mit seinem vierfachen Volum Abieten so scheidet sich das erstere wieder aus und sammelt sich am Boden des Gefässes, jedoch nicht als reines Oel, sondern als eine Verbindung von 1 Vol. Oel und 2/3 Vol. Abieten. Dieses Verhalten bietet ein Mittel dar, Verfälschungen des Ricinusöles mit anderen fetten

Oelen leicht, sicher und selbst quantitativ zu ermitteln. (Wittstein's Virteljahrschrift **21.** 545.)

7. Analytische Chemie.

Hübner berichtet, dass nach einer Beobachtung von **Spezia** das salpeters. Thalliumoxydul zu sehr genauen *Trennungen des Jods vom Chlor* benutzt werden kann, sowohl dann, wenn das Chlor in grossen Mengen gegen das Jod vorhanden ist, als auch im umgekehrten Falle. (Naturforscher-Vers. z. Leipzig; Chemische Section.)

C. Scheibler, Verhalten der *Phosphowolframsäuren gegen organische Basen.* Die Phosphowolframs., besonders die in Würfeln krystallisirende (C.-Bl. 1872. 709), erscheinen besonders wichtig wegen ihres ausgezeichneten Verhaltens gegen organische Basen. Diese werden sämmtlich durch Phosphowolframs., und zwar meist quantitativ gefällt; aus Flüssigkeiten, welche z. B. nur $^1/_{200000}$ Strychnin oder $^1/_{100000}$ Chinin enthalten, werden diese Basen noch deutlich niedergeschlagen. Die Niederschläge sind flockig, voluminös, werden aber meist nach längerem Verweilen unter der Flüssigkeit etwas dichter und können leicht mit schwach saurem Wasser ausgewaschen werden, ohne durch das Filter zu gehen. Zur Reindarstellung organischer Basen aus pflanzlichen oder thierischen Extracten eignen sich die Phosphowolframsäuren nicht, sondern nur zu einer ersten Abscheidung derselben, da mit den Niederschlägen auch Farbstoffe, leim- und peptonartige Körper, etwas Kalisalze etc. gefällt werden; sie bilden aber ein werthvolles Reagens zur Entfernung einer Gruppe von Körpern aus complicirt zusammengesetzten Extracten, deren Beseitigung für die weitere Erforschung der Natur dieser Extracte oft erwünscht sein kann. Fällt man übrigens in Fractionen, so enthalten die ersten Niederschläge den Farbstoff und andere Unreinigkeiten, so dass die folgenden Fällungen dann meist sogleich reine Basen liefern. Diese gewinnt man aus den Niederschlägen durch Zersetzung derselben mit Aetzkalk oder Aetzbaryt, welche, sich mit der Phosphowolframsäure zu einem völlig unlöslichen Körper verbindend, die Basen frei machen. Da die Fällungen mit Phosphowolframs. nur in sauren Lösungen entstehen, so säuert man die zu zerlegenden Extracte zweckmässig mit Schwefels. an, um diese Säure, sowie den Ueberschuss der benutzten Phosphowolframs. demnächst aus dem Filtrate durch Baryt genau entfernen zu können. Das alsdann resultirende Filtrat repräsentirt den ursprünglichen Extract, aus welchem alle basischen Körper, Farbstoffe etc. entfernt worden sind, ohne dass ein anderer Körper hineinanalysirt worden wäre.

Es ist nicht zu zweifeln, dass die Phosphowolframsäure für gerichtlich-chemische Untersuchungen von grossem Werthe ist, vielleicht auch als Gegengift in Vergiftungsfällen mit organischen Basen erfolgreich benutzt werden kann, doch sind hierüber Versuche nicht angestellt. Mit der Untersuchung der Salze dieser Säure ist der Redner zur Zeit noch beschäftigt. — Durch Fällung mit Phosphowolframs. aus Rübenzuckermelassen gefälltes Betaïn und daraus dargestellte Präparate wurden der Versammlung vorgezeigt. (Naturforscher-Vers. z. Leipzig; Chemische Section.)

8. Technische Chemie.

Grüneberg referirt über den *Deacon'schen Chlorprocess*, welchen er in Gemeinschaft mit Hasenclever in zwei englischen Fabriken in Ausführung sah. Wesentlich bei der Chlordarstellung nach diesem Verfahren ist die genaue Innehaltung einer constanten Temperatur von nahezu 700° F. (384,6° C.) und ist von dem Erfinder auf diesen Punkt die grösste Sorgfalt verwendet. Ferner ist von hervorragender Wichtigkeit eine vollständige Austrocknung des Chlorgases, weil davon die Hochgrädigkeit des erzielten Chlorkalks abhängig ist. Zur Zeit der Besichtigung wurde für diesen Zweck ein Chlorcalcium-Apparat angewendet. Schliesslich macht der Vortragende aufmerksam auf die hohe Wichtigkeit des Deacon'schen Processes in national-ökonomischer Hinsicht (es sei die Verwendung von Braunstein bei der Chlorkalkdarstellung nicht mehr Bedingung) und auf die Fortschritte, welche bez. der Salubrität der chemischen Fabriken hierdurch gemacht worden seien. Entweichen von Salzsäuregas oder Chlorgas in die Atmosphäre könne nach diesem Processe vollständig umgegangen werden. Redner empfiehlt schliesslich den Deacon'schen Chlorprocess auch zur Einführung in Deutschland.

Hasenclever theilt im Anschluss daran mit, dass Deacon gefunden habe, dass der nach seiner Methode dargestellte Chlorkalk einen zu geringen Gehalt zeige, wenn das Chlorgas feucht in die mit Kalk gefüllten Absorptionskammern gelange. Er habe diesem Uebelstande durch bessere Trockenvorrichtungen vorgebeugt, wende hierzu statt des Chlorcalciums jetzt Schwefels. an und stelle einen Chlorkalk von 36 p. c. Chlor dar. Hasenclever bemerkt ferner, dass sich die deutschen Chlorkalk-Fabricanten durch die höchst kostspielige Anlage noch von der Einrichtung des Deacon'schen Processes abhalten liessen. Die in den chemischen Fabriken bestehende Einrichtung für die Chlorkalk-Fabrication sei gar nicht weiter zu gebrauchen; die Tröge zur Chlorentwickelung fielen selbstverständlich fort, aber auch die Kammern müssten wegen der Absorption von verdünntem Chlor eine zehn Mal so

grosse Oberfläche haben als jetzt. Der Deacon'sche Process sei indessen in England sehr grossartig durchgeführt und von einem deutschen Chemiker in allen Details gründlich studirt und müsste neben Deacon der Name Hurter, welcher die chemischen Untersuchungen leitete, lobend erwähnt werden.

Kempf bemerkt hierauf, dass in der Kuhnheim'schen Fabrik in Berlin bereits eine Anlage für den Deacon'schen Process im Bau begriffen sei.

Glaser macht auf einige Nachtheile des genannten Verfahrens (grosse Complication der Apparate, bedeutender Kohlenverbrauch, Schwierigkeiten der Temperaturregulirung etc.) aufmerksam, und spricht sich deshalb gegen die Einführung in Deutschland aus. Hasenclever erwiedert, dass Deacon allerdings pro 100 Kilo Chlorkalk 200 Kilo Kohlen gebrauche, aber dafür falle die Ausgabe für Braunstein ganz weg und sei der Arbeitslohn beim Deacon'schen Process sehr gering. (Naturforscher-Vers. z. Leipzig; Chemische Section.)

Deacon, Ueber *Chlorfabrication*. Ausführlicher Bericht. (Journ. Chim. Soc. [2] **10**. 725; C.-Bl. 1872. 650.)

C. Liebermann, Ueber *Coerulignon*. Diese schön krystallisirende blaue Substanz wurde als Nebenproduct bei der fabrikmässigen Reinigung des rohen Holzessigs erhalten und zuerst in der Fabrik von Lettenmeyer in Königsbronn beobachtet. Diese Verbindung, für welche die prachtvoll kornblumblaue Farbe, mit der sie sich in conc. Schwefels. löst, ein gutes Kennzeichen abgiebt, beansprucht deshalb ein grösseres Interesse, weil sie in chemischer Hinsicht gewissen Pflanzenfarbstoffen nahe steht, und man daher in ihr ein bisher übersehenes, weniger weitgehendes Zersetzungsproduct des Holzes oder eines seiner Bestandtheile vor sich zu haben hoffen darf. Wegen seiner Unlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln und seiner Nichtflüchtigkeit kann das blaue Product als solches in dem einmal destillirten Holzessig nicht vorhanden sein. Es bildet sich vielmehr erst bei Zusatz des zur Reinigung des Holzessigs verwendeten sauren chroms. Kalis durch Oxydation eines im Holzessig enthaltenen leicht löslichen farblosen und mit Essigsäuredämpfen etwas flüchtigen Körpers. Dieser kann auch aus dem Cörulignon durch Reduction mit Zinn und verd. Salzsäure, oder besser in einer complexeren Reaction erhalten werden, indem man Cörulignon mit Kalilauge erwärmt und mit Salzsäure ausfällt. Die entstehende farblose Verbindung krystallisirt aus Alkohol in messbaren Tafeln, ist unzersetzt flüchtig und erstarrt nach dem Destilliren zu langen Krystallen. Mit Eisenchlorid, das sie sofort zu Chlorür reducirt, sowie mit einer grossen Reihe von Oxydationsmitteln giebt sie wieder Cörulignon. — L. berichtet hierauf über einige weitere Verbindungen dieser Substanz und ihre gegenseitigen Beziehungen. Alle diese Substanzen sind N-frei, und nur aus Θ, H u. Θ zusammengesetzt. Die oben beschriebene farblose Substanz ist ein zur Gruppe der Hydrochinone gehöriger Körper von der Formel $\Theta_{15}H_{16}\Theta_6$, dessen „grünes Hydrochinon" das Cörulignon dargestellt; doch soll die aus den Analysen berechnete Formel durch weitere schon in Untersuchung befindliche Abkömmlinge festgestellt werden. Der Holzessig, welcher das Cörulignon und zwar in nicht unbedeutender Menge liefert, war aus Buchen- oder Birkenholz dargestellt. Vf. hat sich von der Anwesenheit des Hydrocörulignons in allen bisher von ihm untersuchten Holzessigen verschiedenen Ursprungs überzeugt. Weitere Untersuchungen dieser und der durch chroms. Kali aus Holzessig fällbaren Producte werden vorbehalten. (Naturforscher-Vers. z. Leipzig; Chemische Section.)

Er. Guignet, Ueber die Einwirkung von *Kalksalzen auf Cochenille*. Die Verbindungen der *Carminsäure mit Basen* werden als blauviolette Lacke beschrieben, welche durch Alkalien mehr oder weniger carmoisinroth werden. In einer neutralen oder sauren Lösung dagegen fällt ein Kalksalz von völlig anderem Aussehen. Dasselbe bildet einen schwarzen, in geringer Dicke grünlich erscheinenden Niederschlag. Ein solcher bildet sich stets, wenn eine Cochenilleabkochung mit irgend einem Kalksalze, selbst mit schwefels. Kalk zusammengebracht wird. Das Salz ist in Wasser und Alkohol unlöslich, löst sich dagegen in Essigs. mit rother Farbe. (Bull. Soc. Chim. **18**. 162.)

Edm. Campe, Erfahrungen über die Fabrication von *Blut- u. Ei-Albumin*. (Wittstein's Vrtljschr. **21**. 534.)

Darstellung von Orthoxylol aus flüssigem Bromtoluol,

von

Paul Jannasch und H. Hübner.*

Als Ausgangspunkt zu dieser Untersuchung dienten etwas über 800 Grm. flüssiges Bromtoluol, das selbst nach stundenlangem Verweilen in sehr sorgfältig bereiteten Kältemischungen sowohl für sich als auch in alkoholischer Lösung nicht mehr die geringste Spur von krystallisirter Verbindung ausschied. Der Alkohol wurde nun im Wasserbade abdestillirt, das zurückbleibende Bromid anhaltend mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert, filtrirt und darauf mehrere Tage über Schwefels. gestellt. In dem abdestillirten Weingeiste erzeugte Wasser einen reichlichen Niederschlag von Bromtoluol; es werden demnach beträchtliche Mengen desselben mit dem Alkoholdampfe übergerissen und es ist nicht unwahrscheinlich, dass an der Verdampfung das krystallisirte Bromtoluol wegen seiner ungemein grossen Neigung sich, ähnlich wie Campher, zu verflüchtigen, besonderen Antheil nimmt und so eine grössere Reinheit der flüssigen Verbindung erzielt wird. Das noch einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur der Berührung mit Natrium überlassene, aber nicht die mindeste Einwirkung darauf zeigende flüssige Bromtoluol wurde destillirt. Die Temperatur stieg sehr rasch bis beinahe 179° (nur der untere Theil der Thermometersäule war im Dampfe) und hielt sich ganz stetig bis 180°. Der von da ab im Kolben bleibende höher siedende Rückstand war nur gering. Die innerhalb des angegebenen Grades aufgefangene Flüssigkeitsmenge von 475 Grm. wurde zur Darstellung eines Dimethylbenzols mit Jodmethyl und Natrium verwandt. Die Methylirung ist stets in einer Lösung von chemisch reinem Benzol vorgenommen worden. Verarbeitet wurden im Ganzen 300 Grm. Bromtoluol in Antheilen zu 50 Grm. Die Umsetzung verlief bei Kühlung mit Wasser ruhig und stetig, leitete sich immer erst nach Verlauf von ungefähr 12 Stunden ein und nahm durchschnittlich 2 Tage in Anspruch. Benzol ist nie überdestillirt. Nachdem die Hauptmenge Benzol im Wasserbade und alle Kolben sodann freischwebend völlig abdestillirt waren, wurde das Gemenge der erhaltenen Kohlenwasserstoffe der fractionirten Destillation unterworfen. Toluol hatte sich vielleicht etwas rückgebildet (?), aber jedenfalls nur in höchst geringer Menge. Die Hauptmenge (52 Grm.) siedete schliesslich, ohne Natrium anzugreifen, stetig von 141—143° (der Quecksilberfaden ganz von Dampf umgeben), der Kohlenwasserstoff roch schwach und angenehm aromatisch und erstarrte nicht auch nach stundenlangem Verweilen in einer Kältemischung von — 22°. Ein noch zwei Grade unter dem Hauptsiedepunkte übergehender Antheil bestand aus 5 Grm. Flüssigkeit, die ebenfalls nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Der erhaltene Kohlenwasserstoff wurde mit verd. Salpeters. oxydirt. 15 Grm. Kohlenwasserstoff wurden in drei geräumigen Kolben mit einer mit dem zweifachen Vol. Wassers verdünnten Salpeters. drei Tage im Kochen erhalten, die entstandene einbasische Säure mit Wasserdämpfen abdestillirt, an Natron gebunden und aus conc. Lösung mit Salzs. wieder gefällt. Nach Amidirung des reichlichen Niederschlages mit Zinn und Salzs., wobei derselbe völlig zu einer öligen Flüssigkeit schmolz, gutem Auswaschen, Wiederaufnahme in Sodalösung und Fällung u. s. w., führte man die von der Nitrosäure befreite Masse (über 10 Grm.) durch Kochen mit Doppelspath in das Kalksalz über, um in der verschiedenen Löslichkeit der Kalksalze von wenig Para- und viel Orthotoluyls., deren Bildung hier zu vermuthen war, ein Mittel zur Trennung der Säuren (eine aus Wasser umkrystallisirte Säureprobe zeigte einen ganz unbestimmten Schmelzpunkt von 120—150°) zu gewinnen. Nach wiederholter Krystallisation gelang die Abscheidung des paratoluyls. Kalkes (vgl. Ramsay und Fittig, C.-Bl. 1872. 293) trefflich. Eine genaue Wasserbestimmung ergab für dies Salz $3H_2O$. Grössere Schwierigkeiten dagegen verursacht allerdings die Reindarstellung des sehr löslichen orthotoluyls. Salzes; allein der Umstand, dass das Salz-

gemenge wesentlich aus letzterem bestand, ermöglichte es doch, 5—6 nahezu reine Krystallisationen von orthotoluyls. Kalke aus der ursprünglichen wässrigen Lösung und ihren Mutterlaugen auszuscheiden. Der orthotoluyls. Kalk bildet sich kreuzende Nadelbüschel von ziemlicher Härte, zuweilen tritt er in vereinzelteren sternförmig vereinten Prismen auf. Die Analyse des Salzes stimmte sehr genau mit der Formel $(C_6H_4(CH_3)COO)_2Ca + 2\,H_2O$ überein. An reinen Säuren erhielt man fast 1 Grm. Paratoluylsäure* (Schmelzp. 176°) und etwas über 2 Grm. Orthotoluyls. (Schmelzp. 100°). Berücksichtigt man aber, wie viel leichter die nahezu ganze Menge einer schwerlöslichen Verbindung als die einer leichtlöslichen rein abgeschieden werden kann; ferner, dass bei den oben angeführten Angaben der Mengenverhältnisse der Säuren die durch das Waschen der Säuren gelöste Menge, welche nur bei der Orthosäure beträchtlich ist und auch die in den letzten Mutterlaugen enthaltene ebenfalls fast ausschliesslich aus Orthos. bestehende Säure nicht berücksichtigt wurde: so muss man annehmen, dass in diesem Xylolgemisch mindestens 75 p. c. Orthoxylol vorhanden waren. Die Orthos. wurde zu ihrer völligen Reinigung noch einmal mit Doppelspathpulver gekocht, das erhaltene Kalksalz umkrystallirt und es wurden genaue Schmelzpunktbestimmungen mit den aus mehreren Krystallisationen ausgefällten Säuremengen ausgeführt. Der Schmelzp. lag meist genau bei 104—105°. Nur die aus einigen wenigen Krystallisationen abgeschiedene, mit Wasser chlorfrei gewaschene und getrocknete Säure schmolz bei 102 und 103°, der Schmelzp. rückte aber nach ihrer Sublimation sogleich auf 104° hinauf. Auch die aus Wasser in kleinen glänzenden Nadeln auskrystallisirte Säure zeigte denselben Schmelzpunkt wie ihre vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampfte Mutterlauge. Diese Mutterlauge enthielt ziemlich viel Säure gelöst und setzte Nadeln ab, die etwas gewaschen bei 104—105° schmolzen. Auch aus mit Alkohol vermischtem Wasser wurde nach dem Verfahren von Fittig und Ramsay eine Kalksalzkrystallisation umkrystallisirt. Die sehr zarten, seideglänzenden Nadeln enthalten eine Säure, die bei 104° schmolz. Eine sehr genau stimmende Verbrennung bezeugte die Reinheit der Orthotoluylsäure. Mit rauchender Salpetersäure in der Kälte wie beim Kochen gab Dimethylbenzol nur flüssige Verbindungen. Nach wochenlangem Stehen derselben hatten sich vereinzelte Krystalle von den Oeltropfen abgeschieden. Ueber die Trinitroverbindung soll später berichtet werden. Neben dem Xylol bildet sich eine hochsiedende, nicht krystallisirende Verbindung, die ein Ditolyl zu sein scheint, während dasjenige Ditolyl, welches der eine von den Vff. gelegentlich der Darstellung des krystallisirten Xylols erhielt, beinahe vollständig erstarrte. Schliesslich sei hier bemerkt, dass es sehr schwer ist, aus dem Bromtoluol das Toluol zurückzubilden. Natriumamalgam und Wasser sind ohne Einfluss, nur Jodwasserstoff wirkt bei 350° ein. Es entsteht aber unter diesen Umständen nicht nur Toluol, sondern ein oder einige niedriger als Toluol siedende Kohlenwasserstoffe, die wohl durch Wasserstoffaufnahme aus dem Toluol entstehen; ferner scheidet sich stets Kohle ab, und ein grosser Theil bleibt auch bei sehr langer Erhitzung unzersetzt. Es gelang daher nicht, auf diesem Wege aus einer grossen Menge Bromtoluol (über 100 Grm.) vollständig reines Toluol darzustellen, um seine sogen. physikalischen Eigenschaften prüfen zu können. Die Vff. behalten sich vor, ganz reine Kohlenwasserstoffe aus den Sulphotoluolen mittels der Toluylsäuren darzustellen. (Zeitschr. Chem. [N. F.] 7. 706.)

* Man sieht hier noch einmal, wie schwer es ist, eine flüssige Verbindung von einer von ihr gelösten und mit ihr wenig verschieden siedenden Verbindung zu trennen. Auch Dmochowsky (C.-Bl. 1872. 404) konnte daher nur ein flüssiges Bromtoluol erhalten, „das beim Oxydiren kaum Säure giebt," darum erhielt er aus demselben nicht nur eine Bromsulphoverbindung, obgleich aus dem mühsam durch Oxydation durch Behandlung mit Natrium und durch häufige Destillation gereinigten flüssigen Bromtoluol nur ein Bromsulphotoluol entsteht (vgl. Hübner und Retschy 1872. 601.)

Ueber einige Condensationsproducte des Aldehyds,

von

Aug. Kekulé.

(Schluss.)

Mit Kalihydrat geschmolzen, giebt die Crotonsäure, wie zu erwarten war, Essigsäure, und hieraus wird man einen weiteren Beweis für die Structurformel herleiten können, welche Vf. oben aus der Bildung des Crotonaldehyds hergeleitet hat. Wenn nämlich auch das von verschiedenen Chemikern aufgestellte „Gesetz der Spaltung", nach welchem die Säuren der Akrylsäurereihe gerade da zerfallen, wo die dichtere Kohlenstoffbindung stattfindet, seither des stricten experimentellen Beweises ermangelt hat, so wird man ihm doch eine grosse Wahrscheinlichkeit nicht absprechen können. Der Vf. glaubt sogar, man darf dieses Gesetz jetzt für experimentell bewiesen ansehen; denn die Bildung des Crotonaldehyds aus Aldehyd lässt, wie er oben gezeigt hat, kaum einen Zweifel darüber, dass bei dieser Crotonsäure die beiden mittleren Kohlenstoffatome in dichterer Bindung stehen.

Gegen diese Ansicht über die Constitution der aus Aldehyd entstehenden festen Crotonsäure ist indessen trotzdem, seitdem dieselbe durch eine vorläufige Mittheilung bekannt geworden ist, von verschiedenen Seiten Widerspruch erhoben worden. Zunächst hat Lwow (C.-Bl. 1870. 307) erklärt, die feste Crotonsäure müsse, weil sie aus Cyanallyl erhalten werden kann, nothwendig durch die Formel $CH_2 = CH - CH_2 - CO_2H$ ausgedrückt werden. Das Irrthümliche von Kekulé's Ansicht ergebe sich u. a. auch daraus, dass Paterno und Amato durch eine der von jenem angewendeten ganz analoge Reaction eine feste Crotonsäure erhalten, die sie für identisch mit der von Will und Körner aus Cyanallyl dargestellten Säure ansehen. Auch die Resultate von Paterno und Amato müssten anders gedeutet werden, als es von diesen Chemikern geschehe.

Einige Zeit nach der Veröffentlichung seiner vorläufigen Notiz über den Crotonaldehyd (a. a. O.) hatten nämlich P. und A. angegeben, sie hätten durch Erhitzen von Aethylidenchlorid mit Aldehyd einen über 90° siedenden Aldehyd erhalten, der bei der Oxydation eine feste Crotonsäure liefere, die in allen Eigenschaften mit der von Will und Körner aus Allylcyanid dargestellten Crotons. übereinstimme. Sie hatten diese und die von Kekulé dargestellte Crotonsäure durch dieselbe Formel ausgedrückt, wie letzterer. In Betreff des Thatsächlichen dieser Mittheilung glaubt Vf. sich auf die Angabe beschränken zu können, dass er sich durch wiederholte Versuche überzeugt hat, dass reines Aethylidenchlorid auf Aldehyd überhaupt nicht einwirkt, dass aber natürlich Condensation des Aldehyds eintritt, sobald das Aethylidenchlorid auch nur Spuren von Salzs. enthält. Paterno, welcher Anfangs dieselbe Formel benutzt hatte, wie Kekulé, wurde indessen bald anderer Ansicht. In ausführlichen Betrachtungen über die Constitution der Säuren aus der Akrylsäurereihe, deren eingehende Besprechung hier zu weit führen würde, kommt auch er jetzt zu der Ansicht, die von K. und dann auch von ihm in Gemeinschaft mit Amato dargestellte Crotonsäure sei identisch mit der aus Allylcyanid bereiteten, und sie müsse, wesentlich dieser Bildung wegen, nothwendig durch die Formel $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CO_2H$ ausgedrückt werden. Auch Claus erklärte dann diese Formel für die aus Allylcyanid dargestellte Crotonsäure für unzweifelhaft; er meint, wenn die von K. dargestellte Crotonsäure mit der von ihm untersuchten identisch sei, so müsse sie nothwendig durch dieselbe Formel ausgedrückt, und es müsse weiter die von Lwow für die Aldehydcondensation gegebene Interpretation als die richtige angenommen werden. Erlenmeyer geht noch etwas weiter. Er setzt die Identität beider Crotonsäuren voraus, und ist damit einverstanden, dass K's. Formel für den aus Aldehyd entstehenden Crotonaldehyd aufgegeben werde. Dabei hält er es jedoch immer noch für geeignet hervorzuheben, dass diese Formel für das Aldehydcondensationsproduct (Lieben's Aldehydäther) zuerst (neben einer anderen) von ihm gegeben worden sei. Endlich hat Tollens, gestützt auf seine Untersuchungen über die Allylverbindungen, die Ansicht ausgesprochen, die Crotonsäure sei $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CO_2H$; für des Vf's. Schmelzversuch mit Kali, wobei Essigsäure entsteht, fehle die Erklärung; bei solchen in hohen Temperaturen ausgeführten Schmelzungen könne indess eine innere Umsetzung stattfinden.

Man sieht leicht, dass alle diese Behauptungen von der Grundlage ausgehen, die aus Allylcyanid dargestellte Crotonsäure müsse nothwendig durch die Formel $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CO_2H$ ausgedrückt werden; und dass sie weiter annehmen, die aus Aldehyd dargestellte Crotonsäure sei mit der aus Allylcyanid bereiteten identisch. An dieser Identität der festen Crotonsäure von verschiedener Herkunft ist nun freilich nicht zu zweifeln. Wollte man ausschliesslich die physikalischen Eigenschaften berücksichtigen und den von Claus mit Crotonsäure und Allylcyanid angestellten Schmelzversuch vernachlässigen, so könnte diese Identität schon aus einem Vergleiche dessen, was Vf. oben über die Crotonsäure aus Aldehyd angegeben hat, mit den von anderen Beobachtern über die Crotonsäure aus Allylcyanid gemachten Angaben hergeleitet werden.

Ueber die Crotonsäure aus Allylcyanid liegen nämlich die folgenden Angaben vor. Will und Körner (Ann. Chem. Pharm. 105. 12) fanden den Schmelzpunkt der aus dem Cyanallyl des Senföles dargestellten Crotonsäure bei 72°. Nach Bulk (Ann. Chem. Pharm. 139. 62) liegt der Schmelz-

punkt bei 72°, der Siedepunkt constant bei 183°,8 (corrigirt 187°). BULK findet, dass sich die Säure bei 15° in 12,07 Thln. Wasser löst; er theilt Messungen von A. KNOP mit, nach welchen die Krystalle dem monoklinen Systeme angehören. Die Winkelangaben von KNOP, sowie sie in Ann. Chem. Pharm. 139. 62 mitgetheilt werden, sind nun zwar offenbar mit gewissen Irrthümern behaftet, aber vier von den sechs Winkeln, welche KNOP gemessen hat, stimmen mit VOM RATH's Messungen, die oben angegeben wurden, sehr nahe überein. Was dann weiter die Crotonsäure aus synthetischem Allylcyanid angeht, so hat CLAUS (Ann. Chem. Pharm. 131. 58) wiederholt die Ansicht ausgesprochen, sie sei mit der aus Senfölcyanallyl bereiteten identisch. KÖRNER (Ann. Chem. Pharm. 137. 233) hat Crotonsäure, die zum Theil aus Myronsäurecyanallyl, zum Theil aus synthetischem Allylcyanid bereitet war, zusammen verarbeitet, war also offenbar von der Identität beider überzeugt. BULK (Ann. Chem. Pharm. 139. 68.) sagt, er habe sich davon überzeugt, dass die aus synthetischem Allylcyanid dargestellte Crotonsäure im wesentlichen dieselben Eigenschaften habe, wie die Säure aus dem Cyanallyl des Senföles. Endlich fanden TOLLENS und RINNE (Ann. Chem. Pharm. 159. 105), dass der aus Glycerin mit Oxalsäure dargestellte Allylalkohol ein Allylcyanid liefert, welches denselben Siedepunkt zeigt, wie das Cyanallyl aus Senföl, und dass die daraus bereitete Crotonsäure grosse Tafeln bildet, die bei 72° schmelzen.

So weit also stimmen alle Eigenschaften für die in verschiedener Weise bereiteten festen Crotonsäuren überein.

Ueber das Zerfallen der aus Cyanallyl entstehenden Crotonsäure lagen bis vor Kurzem nur ältere Angaben von CLAUS (Ann. Chem. Pharm. 131. 66) vor. Er sagt, die Säure gehöre unzweifelhaft in die Reihe der Oelsäure; denn neben der charakteristischen Eigenschaft, schon beim Concentriren mit überschüssigem Kalihydrat wenigstens zum Theil in Essigsäure überzugehen etc. Später hat indess CLAUS (Ber. Chem. Ges. 3. 180) diese Angabe als irrthümlich zurückgenommen. Er versichert jetzt, die aus Cyanallyl dargestellte Crotonsäure liefere beim Schmelzen mit Kalihydrat keine Spur von Essigsäure, sie zerfalle vielmehr genau wie die von FRANKLAND und DUPPA dargestellte Methakrylsäure in Propionsäure und Kohlensäure. Dies führte unzweifelhaft zu der Structurformel $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CO_2H$, wie sie ja auch nach der bis jetzt für die Allylverbindungen wohl allgemein gültigen Auffassung a priori zu erwarten war.

Man sieht, dass diese Angaben Widersprüche einschliessen, die wohl geeignet sind in Verlegenheit zu bringen. Nach den physikalischen Eigenschaften ist die aus Aldehyd dargestellte Crotons. identisch mit der aus Allylcyanid bereiteten; aber beim Schmelzen mit Kali liefert die erstere nur Essigsäure, die zweite dagegen Propionsäure neben Kohlensäure.

Soll man danach annehmen, dass es zwei chemisch verschiedene Crotonsäuren gebe, die sich zufällig in ihren physikalischen Eigenschaften bis zum Verwechseln ähnlich sehen? Soll den Allylverbindungen zu Liebe die Condensation des Aldehyds anders interpretirt werden, als dies oben geschehen ist, trotz aller Gründe, die sich zu Gunsten dieser Interpretation anführen lassen und die oben zusammengestellt sind. Soll man mit TOLLENS annehmen, beim Schmelzen mit Kali fände innere Umsetzung statt, dies sei bei des Vf's. Versuche der Fall gewesen, bei dem von CLAUS aber nicht? Oder darf man vielleicht andererseits der Vermuthung Raum geben, CLAUS habe aus einem an Propyljodid reichen Allyljodid ein Gemenge von Buttersäure und Crotonsäure dargestellt, so dass er beim Schmelzen mit Kali ein Gemisch von Buttersäure und Essigsäure erhielt, durch dessen weitere Verarbeitung er dann ein Silbersalz gewann, welches zufällig die Zusammensetzung des propionsauren Silbers zeigte? War sein propionsaures Silber vielleicht ein gemischtes Salz, welches neben Essigsäure noch Crotonsäure enthielt, die der Zersetzung entgangen war, und hat er dabei Kohlensäure, die aus dem Kali oder aus Verunreinigungen stammte, für ein wesentliches Spaltungsproduct gehalten?

Es ist einleuchtend, dass diese Fragen nur durch eine sorgfältige Wiederholung der Claus'schen Versuche beantwortet werden können, zu seiner persönlichen Ueberzeugung hat der Vf. einstweilen folgenden Versuch angestellt. Er hat genau nach der von CLAUS gegebenen Vorschrift Allyljodid dargestellt, dieses in Allylcyanid umgewandelt und das Product ohne weitere Reinigung verarbeitet, weil auch CLAUS auf die Reindarstellung des Cyanids Verzicht geleistet zu haben scheint. Aus der mit Wasser überdestillirten Säure, welche CLAUS, wie es scheint, direct zur Darstellung der von ihm beschriebenen Salze verwendet hat, wurde die Säure mit Aether ausgeschüttelt und destillirt. Sie ging, ohne dass sich dabei ein constanter Siedepunkt markirte, zwischen 170 und 195° über. In dem zwischen 180 und 195° übergegangenen Antheile bildeten sich beim Abkühlen unter 0° einzelne Krystalle, wie dies auch CLAUS angiebt. Da nun ein solches theilweises Erstarren, ebenso wie das stetige Steigen des Siedepunktes, nicht gerade als Kriterien einer reinen Substanz gelten können, so hat Vf. das schwer lösliche Silbersalz dargestellt und aus diesem die Säure wieder abgeschieden. Die ätherische Lösung gab jetzt beim Verdunsten direct Krystalle. Ein beträchtlicher Theil destillirte bei 180—185° über und erstarrte sofort krystallinisch; dabei markirte sich der Siedepunkt bei 182°. Eine geringe Menge höher siedender Producte blieb beim Erkalten flüssig. Die zwischen Papier ausgepressten Krystalle schmolzen bei 71°,5.

Ein Schmelzversuch mit Kali wurde genau ausgeführt wie bei der Crotonsäure aus Aldehyd Die mit Wasser überdestillirte Säure wurde zur Hälfte neutralisirt und nochmals destillirt. Der Destillationsrückstand gab ein Silbersalz, welches ganz die charakteristische Form des essigsauren Silbers besass und 64,1 p. c. Silber lieferte. Aus der überdestillirten Säure wurde, genau wie

früher, ein klein krystallirendes Silbersalz erhalten von 64,2 p. c. Silber. Dabei waren aus 0,86 Grm. Crotonsäure 0,38 Grm. Essigsäure erhalten worden, während 0,49 Grm. hätten gebildet werden können.

Die sachlichen Schlüsse, die nach des Vf's. Dafürhalten, aus diesen Resultaten gezogen werden können, sind folgende. Die Crotonsäure aus Allylcyanid ist absolut identisch mit der aus Aldehyd dargestellten. Aus dem Verhalten beider gegen schmelzendes Kalihydrat und aus der synthetischen Bildung des Crotonaldehyds aus Aldehyd leitet sich für die feste Crotons. die Formel: $CH_3—CH=CH—CO_2H$ her. Die noch zu hebende Schwierigkeit liegt also in der Bildung der Crotons. aus Allylverbindungen. Auf diese Frage soll in einem folgenden Theile dieser Mittheilungen näher eingegangen werden.

Schliesslich macht Vf. über Crotonsäuren von anderer Herkunft einige Bemerkungen, die man als Ergänzung der oben über die Crotons. zusammengestellten Erfahrungen vielleicht willkommen finden wird.

Die von Wislicenus aus β-Oxybuttersäure dargestellte Crotonsäure, für welche der Schmelzpunkt bei 71 bis 72°, der Siedepunkt bei 180 bis 182° (corrigirt) gefunden wurde, ist offenbar mit der Crotonsäure aus Aldehyd und aus Allylcyanid identisch. Was dann weiter die flüssige Crotonsäure angeht, welche Stacewicz durch Erhitzen eines Gemenges von Chloraceten, Chloressigsäure und Silber erhalten haben will, so bedarf dieselbe wohl kaum mehr der Erwähnung. Seitdem K. in Gemeinschaft mit Zincke (C.-Bl. 1870. 161) nachgewiesen hat, dass das Chloraceten nicht existirt, wird man kaum daran zweifeln können, dass bei dem Versuche von St. weder die Chloressigsäure noch das Silber eine Rolle gespielt haben; man wird vielmehr annehmen müssen, die in dem sogen. Chloraceten enthaltene Salzsäure habe condensirend auf Aldehyd eingewirkt und so Crotonaldehyd erzeugt. Da St. die Bildung einer Säure erwartet hatte, so mag er sauer reagirenden Crotonaldehyd für eine flüssige Crotonsäure angesehen haben; hätte er aus dem analysirten Silbersalze die Säure wieder ausgeschieden, so würde er wohl feste Crotonsäure erhalten haben.

Eine andere flüssige Crotonsäure ist schon 1858 von Schlippe (Ann. Chem. Pharm. 105. 21) beschrieben worden. Sie soll im Crotonöle vorkommen und beim Schmelzen mit Kali nur Essigsäure liefern. Geuther und Fröhlich haben bei einer neueren Untersuchung des Crotonöles keine Säure von der Zusammensetzung $C_4H_6O_2$ erhalten können. Man muss nun freilich zugeben, dass Schlippe's Angaben nicht völlig den Anforderungen genügen, die man jetzt zu stellen gewohnt ist; aber man kann andererseits nicht leugnen, dass zwei Analysen des Silbersalzes zu Zahlen führten, welche sehr gut mit der Formel des crotonsauren Silbers übereinstimmen, während sie die von Geuther u. Fröhlich gegebene Interpretation kaum zulassen. Dass alle Essigsäure, welche Schlippe bei seinem Schmelzversuche erhielt, schon in der angewandten Säure enthalten war, ist ebenfalls schwer anzunehmen, weil dann die angewandte Säure schon vor dem Schmelzen reine Essigsäure hätte sein müssen. Vf. ist ganz damit einverstanden, dass man Schlippe's Crotonsäure vorläufig für verdächtig ansieht, aber er ist immerhin der Meinung, die Untersuchung eines Crotonöles berechtige noch nicht die Behauptung, in keiner Sorte Crotonöl sei jemals Crotonsäure enthalten.

Eine weitere flüssige Säure von der Formel $C_4H_6O_2$ ist von Geuther dargestellt und als *Quartenylsäure* bezeichnet worden. Sie soll durch Rückwärtssubstitution aus einer der beiden chlorhaltigen Säuren $C_4H_5ClO_2$ entstehen, welche aus Aethyldiacetsäure durch Einwirkung von Phosphorchlorid und nachheriges Behandeln mit Wasser gebildet werden. Geuther war früher der Ansicht, diese Säure sei identisch mit Schlippe's Crotonsäure, an deren Existenz er jetzt nicht mehr glaubt. Diese Quartenylsäure liefert nach Geuther beim Schmelzen mit Kalihydrat nur Essigsäure. Wenn man diesem Schmelzversuche Zutrauen schenken will, so ist die Quartenylsäure schwer zu deuten; aber es ist zu bedauern, dass Geuther die Säure nicht aus dem Silbersalze wieder abgeschieden hat. Die andere, aus der Aethyldiacetsäure entstehende chlorhaltige Säure liefert bei der Rückwärtssubstitution gewöhnliche Crotonsäure, für welche Geuther den Namen Tetrakrylsäure vorschlägt.

Frankland und Duppa's Methakrylsäure ist mit der Crotonsäure isomer; sie wird wohl mit Recht durch die Formel ausgedrückt, die man ihr jetzt beilegt. (Ann. Chem. Pharm. 162. 1.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 46. **Chemisches Central-Blatt.** 13. November 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Ogden N. Rood, Ueber die *Natur und Dauer des Entladungsschlages* der mit einer Inductionsspirale verbundenen *Leydener Flasche*. (Sill. Americ. Journ. [3] **4**. 249.)

C. W. Siemens, Ueber *Temperaturbestimmung durch Elektricität*. Ein Vortrag, gehalten vor der Royal Institution of Great Britain. Der Vortragende giebt eine genaue Beschreibung seines Instrumentes (vergl. C.-Bl. 1870. 767) und erläutert dieselbe durch Abbildungen. (Chem. News. **26**. 152.)

Edm. Bourgoin hat Versuche ausgeführt, aus denen er schliesst, dass das *Wasser* bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen durch *den elektrischen Strom nicht zersetzt wird*. (Bull. Soc. Chim.)

Th. du Moncel hat die bekannte Erscheinung, dass der *Strom eines galvanischen Elementes mit Kohle* an Intensität gewinnt, wenn man die Kohle in der negativen Zelle mit gröblich gestossener Kohle umgiebt, einer experimentellen Untersuchung unterworfen und gefunden, dass die Kohle hierbei eine ähnliche Wirkung äussert, wie das Platiniren des Silbers in der Smee'schen Kette, d. h. sie steigert in ziemlich auffallender Weise die negative Polarität der Kohle. (C. r. **75**. 876.)

H. Morton, *Fluorescenz von Anthracen u. Chrysogen*. (Amer. Chemist **3**. 81.)

4. Organische Chemie.

A. Ladenburg, Ueber die *Reductionsproducte des Orthoameisenäthers*. Behandelt man Orthoameisenäther mit Zinkäthyl und Natrium in ähnlicher Weise, wie Vf. früher für den Orthokieseläther angegeben hat, so tritt eine ziemlich lebhafte Reaction ein, bei der sich brennbare Gase entwickeln und metallisches Zink abscheidet. Unter den Zersetzungsproducten liess sich *Propional* nicht mit Bestimmtheit nachweisen. Dagegen konnte ein Heptylhydrür, dem seiner Entstehung nach die Formel $ӨH(Ө_2H_5)_3$ zukommen muss und das man deshalb *Triäthylmethan* nennen kann, in Form einer farblosen, schwach nach Petroleum riechenden, bei 96° siedenden Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,689 bei 27° isolirt werden. Dieser Körper scheint von allen bekannten Heptanen verschieden zu sein. Jedenfalls ist er isomer mit dem von Friedel und Ladenburg entdeckten *Carbdimethyläthyl*, das bei 86° siedet. (Ber. Chem. Ges. **5**. 752.)

E. Sonstadt theilt *Analysen von citronensauren Salzen (Barium- und Natriumsalz)* mit. (Chem. News **26**. 148.)

Nasse, Ueber die *Zersetzung der Eiweisskörper durch Barythydrat*. Der Stickstoff in dem Eiweissmoleküle ist wesentlich in zwei von einander verschiedenen Weisen gebunden. Der eine, kleinere Theil ist nur locker gebunden (vielleicht ähnlich wie im Harnstoffe), er wird leicht beim Kochen mit Barythydrat in Form von NH_3 ausgetrieben, der andere, grössere Theil ist fester gebunden (vielleicht ähnlich wie im Leucin) und bleibt in Form von

Leucin aus derartigen Körpern zurück. Das Verhältniss des Gesammtstickstoffes zu dem unter den angegebenen Bedingungen austreibbaren Stickstoffe Q besitzt für die meisten Eiweisskörper einen Werth von ca. 0,19 bis 0,2, geht aber in vielen Fällen nicht unbeträchtlich nach beiden Richtungen über diese Werthe hinaus. So ist u. a. für Caseïn Q = 0,17, Serumeiweiss 0,19, Fibrin 0,20, Kleber 0,30. Es lässt sich mit Hülfe dieser Methode die Frage entscheiden, ob, wie vielfach angenommen wird, die aus den verschiedenen Eiweisskörpern durch Einwirken von HCl von 0,4 p. c. gebildeten Syntonine von einander nicht verschieden sind. Die Antwort giebt Syntonin aus Blutalbumin Q = 0,16, aus Muskel 0,18, aus Eieralbumin 0,21. Ebenso verschieden von einander sind die Syntonine, die man durch Einwirkung von rauchender HCl gewinnen kann, z. B. Syntonin aus Caseïn Q = 0,11, aus Blutalbumin 0,18, aus Kleber 0,24. Im Vergleiche mit ihren Muttersubstanzen sind die Syntonine meist ärmer an locker gebundenem Stickstoffe. Vollkommen gleich verhielten sich Kalialbuminate aus Eieralbumin und Blutalbumin dargestellt. Von Eiweissderivaten ist bis jetzt nur untersucht Glutin (Gelatine), bei welchem Q = 0,10 gefunden wurde. Ueber derartige innere Verschiedenheiten der Eiweisskörper, wie sie im Vorstehenden mitgetheilt sind und deren Kenntniss die Physiologie bedarf zur Erklärung der Art des Ueberganges der verschiedenen Eiweisskörper in einander, zur Erklärung der dabei wirkenden Kräfte etc. sind schon früher Beobachtungen gemacht worden, zum Theil gelegentlich, so von Theile (C.-Bl. 1867. 385), ferner auch in freilich anfechtbaren Versuchen von Wanklyn (C.-Bl. 1872. 152), ganz besonders aber von Hlasiwetz u. Habermann (C.-Bl. 1871. 678.) (Naturf.-Vers. zu Leipzig; Sect. f. Anatomie u. Physiologie.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

W. Wolf, Ueber *agriculturchemische Vorlesungsversuche.* Cultivirt man Pflanzen in Wasser, so kann man die Kohlensäureausscheidung der Wurzeln sehr gut beobachten. Setzt man die Pflanzen in kohlensäurehaltiges Wasser, so wird jene Ausscheidung deprimirt. Gleichzeitig tritt aber auch an den oberirdischen Organen das Schliessen der Spaltöffnungen, das Aufhören der Assimilation und oft sogar ein Welken und Absterben der Blätter ein. Setzt man die Versuchsobjecte in destillirtes Wasser, so nehmen sie wieder ein normales Aussehen an. Die Ursache dieser Erscheinung sieht Vf. in dem Mangel an Sauerstoff, in der kohlensäurereichen Luft des Wassers, wodurch das Protoplasma der Wurzelzellen in seinen Lebensvorgängen gestört wird. (Naturf.-Vers. zu Leipzig; Section für Agriculturchemie.)

Stohmann, sich anschliessend an Beobachtungen von Meyer, nach denen sich die *Phosphorsäure und der Stickstoff in den Körnern der Cerealien* in einem Verhältnisse von 1 P_2O_5 : 2 N findet, theilt mit, dass nach seinen Untersuchungen sich ähnliche Beziehungen zwischen jenen beiden Stoffen in der Milch finden, die bei Gelegenheit von Fütterungsversuchen mit zwei Ziegen gewonnen wurde. (Naturforscher-Versamml. zu Leipzig; Section für Agriculturchemie.)

W. Detmar, Ueber den Einfluss verschiedener *Lichtintensitäten auf die Entwickelung einiger Pflanzen.* Einer der wichtigsten Gesichtspunkte, der den experimentirenden Physiologen leiten muss, besteht darin, dass er zunächst den Objecten alle Bedingungen zur normalen Entwickelung giebt, um dann durch die Entfernung einer derselben die Function, welche sie ausübt, auf indirecte Weise kennen zu lernen. Bei der Ausführung der Untersuchungen wurden Hafer, Buchweizen, Raps und Bohnen in Töpfe ausgesäet und diese in Kästen gebracht, in deren vordere Wand Glasplatten eingeschoben wurden, und zwar war der erste Apparat mit einer gewöhnlichen Glasplatte versehen, der zweite enthielt eine Milchglasplatte, der dritte zwei und der vierte drei Milchglasplatten, wodurch also die Pflanzen verschieden intensivem Lichte exponirt waren. Die Saat fand am 12. Juni statt und während der Vegetation wurden mehrfache Messungen vorgenommen. Es stellte sich nun heraus, dass, wie auch schon sonst beobachtet worden ist, die Länge der Stengelglieder mit abnehmender Lichtintensität wächst. Das dritte Stengelglied der Bohne erreichte z. B. im ersten Kasten, also bei normaler Beleuchtung, eine Länge von 35—40 Mmtr., im zweiten eine von 40—45, im dritten eine von 67—73, im vierten eine von 87—92 Mmtr., und bei Pflanzen, die im Finsteren gewachsen waren, betrug die Länge 167—183 Mmtr. Die Beobachtungen an allen Pflanzen stimmen darin überein, dass die Breite der Blätter bei sinkender Lichtintensität deprimirt wird. Weiter ist auch hervorzuheben, dass der Durchmesser der Stengel bei den Exemplaren, die mehr Licht empfingen, grösser war als bei denen, die unter abnormen Verhältnissen vegetirten. Die Massenproduction war in intensivem Lichte stärker, indessen sind die Untersuchungen nach dieser wie nach mancher anderen Richtung hin noch nicht zum Abschlusse gebracht. (Naturf.-Versamml. zu Leipzig; Section für Agriculturchemie.)

Nobbe, Ueber einige *mechanische Vorgänge bei der Keimung.* Bei dem Keimungsprocesse sind drei verschiedene, zum Theil neben einander verlaufende Vorgänge zu unterscheiden. Der Quellungsprocess, die Auflösung der Reservestoffe, die Ausbildung des

Embryo. Ersterer ist ein rein mechanischer Vorgang. Das Quellen kann nicht durch Wassergas hervorgebracht werden, die Wasseraufnahme unter solchen Umständen ist eine sehr geringe. Es ist tropfbar flüssiges Wasser hierzu nothwendig. Die Schnelligkeit, mit welcher das Aufquellen vor sich geht, ist nicht nur generell, sondern auch individuell sehr verschieden. Das Alter hat mit der Quellungsfähigkeit nichts zu thun, das Alter beschleunigt eher das Quellen. Es kommt auf den anatomischen Bau der Samenhülle an. Dieser Bau ist sehr complicirt. Die Schichten der Umhüllung haben verschiedene Bedeutung: Holzschicht (Schutzschicht), Quellschicht, eine Pigmentschicht. Nach Maassgabe der Reihenfolge dieser verschiedenen Schichten kann man zwei Haupttypen der Samenhülle unterscheiden, was N. illustrirt durch Beschreibung der Umhüllung des Samens von Trifolium pratense, bei welcher die innerste Schicht die Quellschicht ist, und des Leinsamens, welcher eine andere Vertheilung zeigt. Die Quellschicht ist hier die äussere. Einige Cruciferen haben sogar zwei Zellenarten in der oberflächlich belegenen Quellungsschicht. Diese Charaktere sind systematisch verwerthbar. Das Achänium von Erigeron canadense ist mit anliegenden Haaren bedeckt, die sich beim Befeuchten sträuben, beim Trocknen wieder anlegen, woraus N. unter Darlegung der anatomischen Bedingungen dieses Vorganges einige praktische Folgerungen ableitet. Aehnliche interessante Verhältnisse finden sich bei Senecio vernalis. Um den Ort zu bestimmen, durch welchen beim Quellen das Wasser in den Samen eintritt, ist man so verfahren, dass man den Samen bis auf die zu untersuchende Stelle wasserdicht umklebt hat. Diese Versuche haben zu widersprechenden Resultaten geführt. N. gelangte zu dem Schlusse, dass das Wasser aller Orten eintreten kann, indess sind verschiedene Orte etwas befähigter als andere. Das Aufplatzen der gequollenen Samen vor der Entwicklung der Radicula wird dadurch verhindert, dass der ausgewachsene Same während der Reifung eine Schrumpfung erfahren hat. Die absolute Gewichtszunahme beim Quellen ist grösser als die Volumzunahme. Eine Verdichtung des Wassers beim Quellen findet statt. Dieser Vorgang, zusammen mit anderen noch nicht genauer bekannten chemischen Vorgängen, bewirkt die beobachtete Wärmeentwickelung. (Naturf.-Vers. zu Leipzig; Section für Agriculturchemie.)

A. Petit, Ueber *gährungswidrige Substanzen*. Veranlasst durch die Arbeiten von Dumas (C.-Bl. 1872. 567) und von Rabuteau und Papillon (C.-Bl. 1872. 711) hat Vf. Versuche ähnlicher Art ausgeführt. Er wendete zu denselben eine Lösung von Rohrzucker an, welche im Liter 50 Grm. enthielt und setzte derselben so viel Hefe (0,50 Grm. auf 10 C.-C. Lösung) hinzu, dass nach wenigen Minuten eine regelmässige Gährung eintrat. Diesem Gemenge wurden dann die einzelnen zu prüfenden Substanzen beigemischt. Die Versuche ergaben Folgendes: Weder das kieselsaure noch das borsaure Natron vermochten die Gährung zu verhindern. Mit einer einprocentigen Lösung des Silicates trat die Gährung allerdings erst nach einer Stunde ein, aber nachdem sie einmal begonnen hatte, verlief sie rasch u. regelmässig; die mit borsaurem Natron versetzte Lösung verhielt sich nicht anders als die reine Zuckerlösung. Zusatz einer einprocentigen Eisenvitriollösung verlangsamte die Gährung ein wenig; Zusatz von Kupfervitriol verhinderte zwar nicht den Beginn der Gährung, doch die Vollendung derselben. Phosphor, Terpentinöl, schwache Kreosotlösung, Senfpulver, Weinsäure und Schwefelsäure zeigten keine Einwirkung. Arsenige Säure verzögerte die Gährung, hemmte aber nicht den Fortgang derselben. Oxalsäure brachte eine bedeutende Verzögerung hervor; Essigsäure schien kräftiger zu wirken als die genannten Mineralsäuren. Lösungen, die mit Glycerin oder Bernsteinsäure versetzt waren, vergohren vollständig. Als wirklich gährungswidrige Substanzen erwiesen sich unter den geprüften nur das Quecksilberchlorid und namentlich das Quecksilberoxyd. Eine einprocentige Lösung von Quecksilberchlorid, mit Hefe geschüttelt, giebt nachher mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag mehr, das Metall hat sich also vollständig mit dem Albumin der Hefe verbunden; Quecksilberoxyd, in ganz geringen Mengen zu einer in voller Gährung begriffenen Lösung hinzugefügt, bringt letztere augenblicklich zum Stehen. Sulphide verhindern die Gährung nicht, verwandeln sich aber in Sulphate und zwar während der Gährung selbst. Schliesslich verweist Vf. auf seine neue Theorie der Alkoholgährung (C.-Bl. 1872. 542.) (C. r. **75**. 881.)

E. Ritter, Ueber die Veränderung der *Blutkügelchen* durch verschiedene Substanzen und deren Einfluss auf die Beschaffenheit der Secrete. Wenn in den thierischen Organismus Substanzen eingeführt werden, welche stark verändernd auf die Blutkörperchen wirken (Antimon-, Arsenverbindungen, Kupfer), so erscheinen Krystalle von Hämoglobin, es tritt Anämie auf und das Eiweiss des Blutes vermindert sich; der Fibringehalt nimmt zu, der Gasgehalt ab. Fett und Cholesterin zeigen eine Vermehrung. Auch die Zusammensetzung des Urins ändert sich. Der Gesammtgehalt an Stickstoff und Harnstoff vermindert sich, die saure Reaction wird schwächer und geht in eine alkalische über; der Harnsäuregehalt steigt und abnorme Bestandtheile treten auf, meistens Gallenfarbstoffe, Albumin und mitunter auch Hämoglobin. (Chem. News **26**. 149.)

M. Nencki und **E. Ziegler**, Ueber die *Oxydation des Campher-Cymols* im Thierkörper. Zu Folge einer früheren Mittheilung von Nencki (C.-Bl. 1871. 341) wird in den aromatischen

Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Säuren im thierischen Organismus nur eine kohlenstoffhaltige Seitenkette in Carboxyl oxydirt, während der Benzolkern der Oxydation vollständig zu entgehen scheint. Folgende Beobachtung mit Cymol dient hierfür als Bestätigung. *Cymol* (165—170°, also aus Cymol und Pseudocumol bestehend) wurde zuerst Hunden, später auch Menschen eingegeben. Dosen von 3 Grm. Cymol konnten ohne Nachtheil vertragen werden. Der nach Aufnahme von Cymol gelassene Harn wurde mit kleinen, zur vollständigen Fällung genügenden Quantitäten basischen Bleiacetates versetzt, wodurch mit den Phosphaten auch ein grosser Theil des Pigmentes sich entfernen liess. Der abfiltrirte und zum Syrup eingedampfte Harn wurde mit Alkohol gefällt, das Filtrat verdunstet, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether geschüttelt. Der abdestillirte Aether hinterlässt ein braunes Oel von eigenthümlich widrigem Geruche und saurer Reaction, das in diesem Zustande erst nach wochenlangem Stehen krystallinisch erstarrt. Die Reinigung der Säure geschieht am besten durch Auskochen des Oeles mit Bariumcarbonat unter Zusatz von Thierkohle und Versetzen des Filtrates mit Salzsäure, wodurch ein Filz von Krystallen, die aus feinen rhombischen Säulen bestehen, gefällt wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, worin die Säure reichlich löslich ist, kann sie alsbald völlig rein in kleinen weissen Nadeln erhalten werden. Die Analysen der freien Säure und des Silbersalzes ergaben Zahlen, welche mit der Formel $\Theta_{10}H_{12}\Theta_2$ gut übereinstimmen. Die Säure ist leicht flüchtig und unzersetzt sublimirbar. Sie schmilzt bei 115° u. erstarrt bei 109° wieder. In Alkohol, Aether und Eisessig ist sie leicht löslich und wird durch Zusatz von Wasser aus letzterem Lösungsmittel gefällt, sie ist sehr wenig in kaltem und viel leichter in heissem Wasser löslich. In nicht ganz reinem Zustande schmilzt sie auf dem Wasser zu Oeltropfen, bevor sie sich darin auflöst. Beim trocknen Erhitzen ihrer Salze entweicht ein Kohlenwasserstoff von eigenthümlichem, dem Kümmelöle ähnlichem Geruche. Im Organismus scheint sie mit dem Glykokoll keine Verbindung einzugehen, es ist den Vff. wenigstens nicht gelungen, trotz aller Sorgfalt eine stickstoffhaltige Säure zu erhalten. In Bezug auf ihre Constitution kann man nur zwei Annahmen berücksichtigen und sie entweder als $\Theta_6H_4(\Theta_3H_7)(\Theta\Theta\Theta H)$, als die der Terephtalsäurereihe entsprechende *Propylbenzoësäure*, oder als $\Theta_6H_4(\Theta H_2.\Theta H_2.\Theta\Theta\Theta H)(\Theta H_3)$, als die *Toluolpropionsäure* auffassen. Die physikalischen Eigenschaften dieser aus dem Harne erhaltenen Säure stimmen indessen so sehr mit denen der aus Cuminaldehyd von Gerhardt u. Cahours erhaltenen *Cuminsäure* überein, dass an der Identität beider ein Zweifel kaum bestehen kann. (Ber. Chem. Ges. 5, 749.)

Weiske theilt mit, dass er, angeregt durch anderweitige Versuche, nach denen die *Knochen* von Ratten, wenn man die Thiere mit *phosphors. Magnesia und phosphors. Strontian* füttert, jene Stoffe annehmen, selbst Versuche angestellt habe, die diese Behauptung nicht bestätigten. Bei Fütterungsversuchen mit Schafen, bei denen die Thiere ein Futter erhielten, das arm an phosphorsaurem Kalk war, zeigte sich die Zusammensetzung der Knochen nach dem Schlachten unverändert. Dagegen traten Krankheitserscheinungen in anderer Beziehung auf. Bei weiteren Versuchen über die Aufnahme des reinen phosphorsauren Kalkes stellte sich heraus, dass dieser nur aufgenommen wird, wenn das sonstige Futter arm daran ist. **Hofmeister** bemerkt, dass er nie eine Aufnahme beobachtet habe. **Märker** fragt an, ob gelegentlich der Proskauer Versuche Stickstoffbestimmungen ausgeführt wurden, um die von Bischof zuerst constatirten Beziehungen zwischen Stickstoff und Phosphorsäure, Umsatz und Ansatz weiter zu verfolgen. **Weiske** hat keine derartigen Versuche angestellt. (Naturf.-Vers. zu Leipzig; Section für Agriculturchemie.)

E. Wolff, Ueber *Fütterungsversuche*, welche sich auf das *Verdauungsvermögen von Hammeln* in verschiedenen Wachsthumsperioden derselben beziehen. Zweierlei Schafracen zeigten im Mittel von 5 Altersperioden fast völlig gleiche Verdaulichkeitsverhältnisse, sowohl bei ausschliesslicher Fütterung mit Wiesenheu, als auch bei Verabreichung reichlicher Mengen von Hafer neben dem Heu. Auch ergab sich, dass in den einzelnen Altersperioden (vom 6. bis zum 14. Lebensmonate der Thiere) die Verdauungs-Coëfficienten ziemlich unverändert blieben. Zwar erlitt in der 3. bis 5. Versuchsperiode die Ausnutzung des Rohproteïns im Wiesenheu, bei ausschliesslicher Verfütterung desselben, eine Depression von 63,5 auf 56,8 und 53,9 p. c., während die stickstofffreien Extractstoffe umgekehrt sich verhielten, in den späteren Perioden nämlich etwas besser verdaut wurden als in den früheren. Jedoch legt Vf. hierauf kein grosses Gewicht, da ein und dasselbe Rauhfutter meistens nach längerer Aufbewahrung bezüglich der Eiweissstoffe eine etwas geringere Verdaulichkeit hat als kurz nach der Ernte. Jedenfalls beweisen die Versuchsresultate, dass das Verdauungsvermögen der Hammel für ein Wiesenheu guter Beschaffenheit vom 6. bis zum 14. Lebensmonate der Thiere nicht zunimmt; das conc. Futter (Hafer) wurde in den verschiedenen Altersperioden in völlig gleichem Grade verdaut. Vf. macht ferner Mittheilungen über die Zuwachsverhältnisse der Thiere bei verschieden intensivem Futter, über den schliesslich erreichten Ernährungszustand, über das Volumen des Magens und über die Wollproduction. Hieran schlossen sich Bemerkungen über die Compensation, welche stattfindet zwischen der verdauten Rohfaser und den unverdaut gebliebenen Extractstoffen und

namentlich über die Verdauungscoëfficienten des Hafers und anderer Futtermittel. Auf Grund der in Hohenheim und anderswo bereits zahlreich ausgeführten Verdauungsversuche können, wie vom Vf. weiter erörtert wurde, schon jetzt die Ausnutzungscoëfficienten für eine Reihe der wichtigeren Futtermittel annähernd festgestellt und bei Futterberechnungen in der Praxis mit genügender Sicherheit benutzt werden. (Naturf.-Vers. zu Leipzig; Sect. für Agriculturchemie.)

H. Hager, *Ferrum aceticum siccum in lamellis.* Das Ferriacetat in trockner Form hatte sich vor einem Decennium in den Arzneischatz eingeführt. Zu seiner Darstellung sollte man den Liquor Ferri acetici in einem flachen Gefässe bei 25° abdampfen. Selbst bei dieser Temperatur erhielt man nach vielen Tagen immer noch ein Salz, das sich sehr unvollkommen in Wasser löste. Ein leicht und klar lösliches trocknes Salz in glänzenden, dunkel kastanienbraunen Schülfern und Lamellen erhält man, wenn man an einem schattigen oder dunklen Orte von mittlerer Temperatur (15—17°) die Eisenacetatlösung in höchstens ein Millimeter dicker Schicht auf wagerecht liegende Glasscheiben ausgiesst und gerade so lange der Abdunstung überlässt, bis der Rückstand sich splitterig vom Glase abstossen lässt. Dieses trockne Ferriacetat ist in verstopften Gläsern und im Dunkeln aufbewahrt sehr dauerhaft. (Pharm. Centralh. **13**. 378.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

J. W. Mallet, Ueber ein *Vorkommen von Schwefelsäure* im östlichen Texas. Nahe am Golfe von Mexiko, ungefähr 25 oder 30 engl. Meilen westlich vom Neches-River, finden sich seichte Quellen und Sümpfe, deren Wasser stark sauer ist. Es ergab sich, dass diese saure Reaction von Schwefelsäure herrührt, welche neben verschiedenen schwefels. Salzen (namentlich Aluminium- u. Eisensulphat) in den Wässern enthalten ist. An vielen Orten dieser Gegend entweichen ausserdem Gase aus dem Erdboden, welche hauptsächlich aus Schwefelwasserstoff, Sumpfgas und Kohlensäure bestehen. (Chem. News **26**. 147.)

Th. P. Blunt, Ueber den Ursprung des *kalkigen Absatzes* im Atlantischen Ocean. Vf. erinnert daran, dass man den Absatz von kohlens. Kalk aus dem Meerwasser nicht ausschliesslich, vielleicht nur zum kleineren Theile, auf organischen Ursprung zurückführen dürfe. Gleichwie die Flüsse fortwährend lösliche Salze in das Meer einführen, welche sich daselbst concentriren, werden auch ununterbrochen reichliche Mengen von kohlens. Kalk, welche in dem Flusswasser durch Vermittelung der freien Kohlensäure gelöst sind, dem Meere mitgetheilt. Sobald nun die Kohlensäure durch die Einwirkung der Sonnenwärme auf das Meerwasser entweicht, müssen sich die Kalksalze abscheiden. (Chem. News **26**. 172.)

Ch. Horner hat in einem *Pyromorphit* aus Cumberland *Didym* gefunden. (Chem. N. **26**. 109.)

E. Sonstadt, Ueber das Vorkommen von *Gold im Meerwasser*. (Chem. N. **26**. 159.)

Aug. A. Hayes, Ueber das *rothe Zinkoxyd von New-Jersey*. (Sill. Amer. Journ. [3] **4**. 191.)

G. vom Rath, Mineralogische Mittheilungen. Ein Beitrag zur Kenntniss des *Anorthits*. Krystallographische Beschreibung. (Pogg. Ann. **147**. 22.)

Norwegische Titaneisensteine. Die Gruben von Sokolt und Solner bei Aalesund an der Westküste von Norwegen sind an eine englische Gesellschaft — Northern Titanic Ore and Smelting Co. — übergegangen, welche die Erze mit Coakes an den Ufern des Tyne verschmelzen will. Die Resultate, welche man beim Verhütten solcher Erze zu Norton bei Stockton-on-Tees erhalten hat, sind keineswegs so günstig, als sie der Prospectus der neuen Compagnie darstellt. (Journ. of the Iron and Steel Inst. 1872. 158; B.- und Hüttenm.-Ztg. **31**. 371.)

J. W. Mallet, Vorkommen von *Fichtelit in frischem Bauholze*. Vf. fand innerhalb einer Höhlung eines Fichtenstammes aus Alabama (Pinus Australis) Krusten von farblosen Krystallen, welche sich in siedendem Alkohol (leichter in Aether) lösten und sich beim Abkühlen daraus wieder in Formen des monoklinischen Systemes abschieden. Substanz, welche durch dreimalige Krystallisation gereinigt war, erwies sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften identisch mit dem Fichtelit und gab bei der Analyse 87,82 Kohlenstoff und 11,91 Wasserstoff (Fichtelit nach Bromeis 88,9 C und 11,1 H); Schmelzp. 45° C. (Chem. N. **26**. 159.)

7. Analytische Chemie.

F. Maxwell Lyte, Herstellung von *Normallösungen für die volumetrische Analyse.* Will man eine grössere Menge einer Normallösung, z. B. Normalnatronlösung, herstellen, so nimmt man eine beliebige Menge von einer concentrirteren Lauge und bestimmt deren Titer gegen normale Säure. Dann verdünnt man mit einer abgemessenen, aber noch nicht hinreichenden Menge Wasser und bestimmt den Titer von Neuem. Hieraus lässt sich ohne

weiteres berechnen, wie viel Wasser noch zugesetzt werden muss, damit die Lösung ihren normalen Titer erhalte. Man habe z. B. einen Vorrath von 45 oder 50 Lit. Natronlösung u. solle dieselbe in Normallauge verwandeln. Die erste Probe ergiebt, dass 88 C.-C. dieser Lösung 100 C.-C. Normalsäure entsprechen. Man fügt hierauf 500 C.-C. Wasser hinzu und findet bei abermaligem Titriren, dass nun 93 C.-C. der verdünnten Lösung 100 C.-C. Normalsäure entsprechen. Die ursprüngliche Lösung hätte also nach der ersten Probe um 12 p. c. verdünnt werden müssen, während 500 C.-C. nur eine Verdünnung um 5 p. c. hervorgebracht haben. Daraus folgt, dass zur normalen Verdünnung 1200 C.-C. nöthig gewesen wären. Man hat also noch 700 C.-C. Wasser hinzuzufügen, um die Flüssigkeit normal zu machen. (Chem. News **26**. 159.)

Edw. Nicholson, Ueber die vermeintliche *Umwandlung alkalischer Sulphate in Chloride* durch Glühen mit Chlorammonium. Vf. theilt Versuche mit, denen zu Folge diese Umwandlung durch ein- oder zweimaliges Glühen nicht gelingt. Abgewogene Mengen von schwefels. Natron wurden mit Chlorammonium gemischt, in Wasser gelöst, im Wasserbade zur Trockne gedampft, vorsichtig geglüht und diese Operation nochmals wiederholt. Es zeigte sich, dass dabei in der Regel nur 1, höchstens 3 p. c. des Sulphates in Chloride übergeführt worden waren. (Chem. N. **26**. 147.)

Schützenberger und **Gérardin**, Ueber ein neues Verfahren zur *Bestimmung des freien Sauerstoffes*. Die Vff. benutzten hierzu das hydroschwefligsaure Natron, welches den freien Wasserstoff sehr begierig absorbirt (C.-Bl. 1870. 27 und 28): $SNa\Theta H\Theta + \Theta = S\Theta Na\Theta H\Theta$. Man erhält dieses Salz, wie a. a. O. angegeben, durch Behandlung einer Lösung von zweifachschwefligs. Natron (20°B.) mit Zink. Es besitzt stark reducirende Wirkung und entfärbt in Folge dessen eine ammoniakalische Lösung von Kupfervitriol, was weder das einfach- noch das doppelt-schwefligs. Natron thun, so lange noch ein Ueberschuss von Ammoniak vorhanden ist; das Salz entfärbt ferner verschiedene Farbstoffe, z. B. das Anilinblau, augenblicklich. Löst man in völlig luftfreiem Wasser eine geringe Menge Anilinblau auf, so genügen einige Tropfen der Lösung des Hydrosulphits, um sofort Entfärbung hervorzubringen; war dagegen das Wasser lufthaltig, so tritt die Entfärbung erst ein, wenn aller freie Sauerstoff absorbirt ist. Hierauf gründen die Vff. ihr Verfahren. Da indess das Salz nicht haltbar ist, so muss man es sich bei jeder Bestimmung frisch bereiten. Behufs Ausführung der Analyse wird folgendermaassen verfahren: Man bereitet sich eine stark ammoniakalische Lösung von Kupfervitriol, welche so viel dieses Salzes enthält, dass 10 C.-C. der Lösung gegen das Hydrosulphit gleich 1 C.-C. freiem Sauerstoff sind. Dann füllt man einen Kolben von 60—100 C.-C. Inhalt zu drei Viertheilen mit Wasser, bringt ein zusammengerolltes Zinkblech und etwas gekörntes Zink hinein, fügt 10 C.-C. einer 20 grädigen Auflösung von zweifach-schwefligs. Natron hinzu, füllt darauf die Flasche mit Wasser voll, verschliesst sie mit einem Kautschukstopfen und schüttelt mehrere Male um. Nach Verlauf von 20—25 Minuten ist das Reagens fertig. Man bringt sodann in einen kleinen Fusscylinder 20 C.-C. von der Kupferlösung und bedeckt die Flüssigkeit mit einer Oelschicht; andererseits giesst man 1 Lit. des zu untersuchenden Wassers in ein Glas mit weiter Oeffnung, färbt es mit einigen Tropfen Anilinblau und bedeckt dasselbe ebenfalls mit einer Oelschicht. Hierauf hebt man mit einer Theilpipette 50—60 C.-C. Hydrosulphitlösung heraus und setzt davon zuerst dem zu prüfenden Wasser und dann der ammoniakalischen Kupferlösung so viel zu, bis beide entfärbt sind. Man hat dabei Sorge zu tragen, dass die Ausflussöffnung der Pipette immer unter das Oel taucht. Hierdurch gewinnt man alle Daten, um den Sauerstoffgehalt des Wassers zu berechnen. Angenommen, man habe zur Entfärbung der 20 C.-C. Kupferlösung 17,5 C.-C. und andererseits zur Entfärbung des blauen Wassers 36,4 C.-C. Hydrosulphitlösung gebraucht, so hat man, da jene 20 C.-C. 2 C.-C. Sauerstoff entsprechen, die Proportion $17{,}5 : 2 = 36{,}4 : x$, wonach $x = 4{,}16$ C.-C. Sauerstoff. Eine kleine Correction ist für diejenige Hydrosulphitmenge anzubringen, welche nöthig ist, um den Farbstoff zu zerstören. Doch lässt sich diese ein für alle Mal feststellen. (C. r. **75**. 879.)

Märker, Ueber *Stickstoffbestimmung in stickstoffreichen Körpern*. Die Genauigkeit der Methode, stickstoffhaltige Substanzen mit Natronkalk zu verbrennen, ist neuerdings angezweifelt worden. Vf. hat daher eine grössere Reihe von Versuchen angestellt, bei welchen der Stickstoffgehalt durch Verbrennen mit Natronkalk und nachheriges Titriren oder mittels Platinchlorid gefunden oder nach der Dumas'schen Methode bestimmt wurde. Versuche mit schwefels. Ammoniak ergaben nach diesen verschiedenen Methoden nahezu gleiche Resultate, wenn man die Temperatur nicht zu hoch steigert, da sonst bekanntlich Ammoniak leicht zersetzt wird. Bei kohlenstoffhaltigen und stickstoffreichen Körpern (Kleber) erhält man leicht beim Verbrennen mit Natronkalk und nachherigem Titriren zu niedrige Resultate, weil sich anilinartige Producte bilden, die sich dem Titriren entziehen. Die Bestimmung mit Platinchlorid giebt aber auch hier sichere und mit der Dumas'schen Methode übereinstimmende Zahlen. Mit noch ungünstigeren Verhältnissen hat man es bei der Bestimmung des Stickstoffes im Fleische zu thun. Unter diesen Umständen ist einzig und allein die Bestimmung mit Platinchlorid zu empfehlen, abgesehen natürlich von der

Dumas'schen Methode, die sehr umständlich ist. (Naturf.-Versamml. zu Leipzig; Section für Agriculturchemie.)

E. Sonstadt, *Bestimmung von Jod* im Kelp, Mineralwässern etc. Fügt man einem gelösten Jodid eine alkalische Lösung von übermangans. Kali hinzu, so wird ersteres vollständig in Jodat umgewandelt, vorausgesetzt, dass die Lösung genug freies Alkali enthält, um die Abscheidung von Jod zu verhindern. Diese Beobachtung bildet die Grundlage des vom Vf. empfohlenen Verfahrens. Gegenwart von Chloriden und Bromiden, sowie von organischer Substanz ist hierbei nicht in Rücksicht gezogen. Man fügt der zu prüfenden Flüssigkeit, nachdem man die Lösung alkalisch gemacht hat, so viel übermangans. Kali hinzu, dass sie leicht gefärbt erscheint. Darauf wird filtrirt und dem Filtrat, insofern es nicht schon Schwefels. enthält, eine geringe Menge irgend eines löslichen Sulphates hinzugefügt. Man setzt hierauf einen nicht zu grossen Ueberschuss von Chlorbarium hinzu, wodurch die Schwefels. und zugleich mit dieser auch die Jods. gefällt wird. Der Niederschlag beider, welcher die Gesammtmenge des in der Flüssigkeit vorhandenen Jods enthält, wird abfiltrirt, ausgewaschen und mit einer überschüssigen Lösung von schwefels. Kali erhitzt. Hierdurch wird der jods. Baryt zersetzt und alle Jods. geht, an Kali gebunden, in Lösung, wonach sie sich volumetriseh auf bekannte Weise bestimmen lässt; oder man dampft die gemischte Lösung von schwefels. und jods. Kali ein, verwandelt das Jodat durch Glühen in Jodid und bestimmt solches volumetrisch oder gewichtsanalytisch. Vf. empfiehlt diese Methode namentlich dann, wenn es sich um die Bestimmung geringer Mengen von Jod handelt. Die Umwandlung des Jodids in Jodat durch übermangansauren Kali in alkalischer Lösung ist vollständig; ebenso die Fällung der Jodsäure durch Baryt bei Gegenwart von Schwefelsäure; endlich geht auch die Umwandlung von frisch gefälltem Bariumjodat durch eine Lösung von überschüssigem schwefels. Kali vollständig von Statten. Zwar ist der jods. Baryt in Wasser etwas löslich, aber wenn sich in der Flüssigkeit gleichzeitig schwefels. Baryt abscheidet, so wird der jods. Baryt durch Flächenattraction vollständig mit niedergerissen. (Chem. N. **26.** 173.)

H. B. Cornwall, Nachweis von *Wismuth mittels des Löthrohres.* Nach v. Kobell erhält man durch Zusammenschmelzen von Schwefelwismuth mit Jodkalium auf Kohle vor dem Löthrohre einen charakteristischen rothen Beschlag (C.-Bl. 1871. 503.) Diese Reaction bietet nach des Vf's. Versuchen ein vorzügliches Mittel zum Nachweis von Wismuth neben Antimon und Blei dar. Ist das Wismuth nicht schon als Sulphit vorhanden, so mischt man die Probe mit einem Gemenge von Schwefel und Jodkalium. In allen Fällen, wo der Wismuthgehalt nicht zu gering war, zeigte sich der Beschlag auf Kohle deutlich. Bei Mengen unter 1 p. c. wurde die Reaction ungewiss. Doch auch in solchen Fällen giebt sie ein scharfes Resultat, wenn man die Probe nach geeigneter Vorbereitung im offenen Röhrchen erhitzt. 50 Thle. Bleioxyd, 50 Thle. Antimonoxyd und 1 Thl. Wismuthoxyd wurden mit einem Gemenge von 5 Thl. Schwefel und 1 Thl. Jodkalium auf Kohle erhitzt. Der weisse Antimonbeschlag verdeckte die Wismuthreaction vollständig. Man mischte hierauf das Gemenge der drei Oxyde mit einem gleichen Vol. Schwefel und erhitzte in Kohlengrübchen bis zum Schmelzen. Die geschmolzenen Sulphide wurden hiernach auf der ebenen Kohlenoberfläche abwechselnd mit der Oxydations- und der Reductionsflamme behandelt, bis der Antimonrauch fast verschwunden war und eine reine blaue Bleiflamme auftrat. Dann wurde der Rückstand gepulvert und ein Theil desselben mit der Mischung von Schwefel und Jodkalium von Neuem auf Kohle erhitzt. Hierbei zeigte sich kein Wismuthbeschlag. Ein anderer Theil wurde mit der Jodmischung in einem offenen Glasröhrchen von 4 Zoll Länge und $^1/_8$ Zoll Durchmesser über einem Bunsen'schen Brenner erhitzt, worauf sich bald ein deutlicher rother Wismuthbeschlag ungefähr $^1/_8$ Zoll oberhalb des gelben Bleibeschlages zeigte. Derselbe Versuch wurde mit einer Mischung der genannten Oxyde, welche $^1/_2$ p. c. und zuletzt noch mit einer solchen, welche $^1/_8$ p.c. Wismuthoxyd enthielt, wiederholt und in beiden Fällen ergab sich ein sehr bestimmtes Resultat. (Chem. N. **26.** 150.)

H. Hager, Prüfung der *Chininsalze auf Morphingehalt.* Es sind nun seit einem halben Jahre mehrere Vergiftungsfälle in Folge Dispensation von Chininum muriaticum, welches Morphinum muriaticum enthielt, vorgekommen. Jedenfalls hatte in irgend einer Droguenhandlung ein Zusammenschütten des Inhaltes von zwei Vorrathsgefässen mit jenen Alkaloidsalzen stattgefunden. Ein solcher Fall, der vielleicht in 100 Jahren nicht wieder vorkommt, nöthigt den Apotheker zu ganz abnormen Prüfungen seiner Waaren, welche ihm durch die Arzneitaxe kaum vergütet werden dürften. Behufs der in der Ueberschrift genannten Prüfung verdünnt man ca. 5 C.-C. einer gesättigten Ferridcyankaliumlösung mit 20—25 C.-C. destillirtem Wasser, giebt dazu 10—15 Tropfen Eisenchloridlösnug und 5 Tropfen reiner Salzsäure. Ist die Mischung eine klare bräunliche oder gelbbräunliche Flüssigkeit, so kann sie sofort als Reagens verbraucht werden. Ist sie wie wie gewöhnlich trübe oder dunkel gefärbt, so giesst man sie durch ein Filter. Dieses Reagens hält sich vor Licht geschützt lange Zeit. Verdorben ist es wieder trübe geworden, also in diesem Zustande leicht zu erkennen. Von dem Chininsalze, welche man auf einem glatten Bogen Papier zuvor durchmischt hat, nimmt man 0,5—01 Grm. in kleineren Partikeln und giebt es in einen Reagircylinder, wo man es

mit mehreren C.-C. des Reagens übergiesst und nach dem Durchschütteln, wenn nicht alsbald Bläuung eintritt, 5 Min. bei Seite stellt. Nach dieser Zeit ist die Flüssigkeit, war Morphin oder eine andere desoxydirende Substanz gegenwärtig, blau gefärbt. Um sicher zu gehen, wiederholt man den Versuch, nimmt aber dazu nur staubigkleine Partikel des Chininsalzes. Die blaue Farbenreaction gehört dem Morphin nicht allein an, auch andere Stoffe, welche auf Eisenoxyd desoxydirend wirken, erzeugen mit dem Reagens eine ähnliche Reaction, keine aber so schnell wie Morphin. Hat man eine blaue Farbenreaction erhalten, so kann man dann das Chininsalz näher auf seine Verunreinigungen oder Beimischungen untersuchen. Jedenfalls ist das Chininsalz dann verwerflich. Gerbsaures Chinin kann selbstverständlich auf diese Weise nicht geprüft werden. (Pharm. C.-H. **13.** 369.)

König, Ueber *Cellulosebestimmung* im Futtermaterial. Es wurde Roggenstroh und Kleeheu in verschiedener Vertheilung angewandt. Als Resultat stellt sich heraus, dass man um so weniger Cellulose findet, je feiner vertheilt das zur Cellulosebestimmung angewandte Material ist. Vf. macht darauf aufmerksam, dass es, um vergleichbare Resultate zu erhalten, gut wäre, ein überall gleiches Verfahren für diese Bestimmungen festzustellen. (Naturf.-Vers. z. Leipzig; Section für Agriculturchemie.)

E. Monier hat durch Titriren mit übermangansaurem Kali einen Gehalt an organischen Substanzen in einigen *Trinkwässern* von Paris bestimmt. (C. r. **75.** 839.)

8. Technische Chemie.

Bericht über die *chemischen Producte* auf der Industrieausstellung von Dublin. (Chem. N. **26.** 161.)

v. Beust, *Gangveredelung in grosser Teufe.* (Oesterr. Zeitschr. **20.** 337.)

Ad. Patera, Ueber den *Chromeisensteinbergbau* von Plavischevitza in der Banater Militärgrenze. (Oesterr. Zeitschr. **20.** 342.)

W. Baker, Ueber die *Rothfärbung des Bleiweisses.* Vf. verwirft die von Barrow und Krämer (s. C.-Bl. 1872. 595) gegebene Erklärung und hält seine schon früher (Philos. Magaz. [4] **37.** 344; Jahresber. f. Chem. 1869. 1057) ausgesprochene Ansicht, dass die Färbung durch feinvertheiltes Silber erzeugt wird, aufrecht. (Chem. N. **26.** 178.)

Russell W. Davenport, Ueber *hämmerbares Gusseisen.* Das hämmerbare Gusseisen wird, wie bekannt, durch Glühen gusseiserner Gegenstände in Eisenoxyd etc. erzeugt. Vf. hat Proben von nicht geglühtem Metall (a) und dann dieselben nach einmaligem (b) resp. zweimaligem (c) Glühen mit folgenden Resultaten analysirt:

	1. Probe			2. Probe			3. Probe		4. Probe	
	a	b	c	a	b	c	a	b	b	c
Silicium	0,445	0,438	0,449	0,585	0,614	0,614	0,579	0,560	0,450	0,589
Phosphor	0,315	0,327	0,315	0,280	0,290	0,295	0,424	0,450	0,266	0,212
Mangan	0,529	0,585	0,525	0,585	0,616	0,575	0,165	0,147	0,223	0,153
Schwefel	0,059	0,067	0,083	0,105	0,147	0,162	0,114	0,113	0,139	0,105
Kohlenstoff	3,43	1,510	0,100	3,48	0,43	0,100	3,281	0,100	0,100	Spur

Daraus folgt, dass durch das Glühen der Silicium-, Phosphor-, Mangan- und auch der Schwefelgehalt nicht wesentlich verändert, während der Kohlenstoff sehr bedeutend reducirt wird. (Sill. Americ. Journ. [3] **4.** 270.)

Schwedische Bessemerwerke und Kanoneneisenhütten. Neuerdings sind eine grosse Anzahl Holzkohlenöfen und Bessemerwerke entstanden, welche erstere das Roheisen direct entnehmen und dasselbe ohne Spiegeleisensatz bis zur gewünschten Stahlqualität entkohlen. Solche neuere Werke befinden sich zu Bougbro bei Nya Kopparberg, zu Bjorneborg, Stjernfors und Nyhammer u. a. — Kanoneneisen wird fabricirt zu Finspong und Ankarsrum aus einer Gattirung von Magneteisenstein dreier Gruben (80 p. c. Förola, 10 p. c. Hartops und 10 p. c. Stenebo) mit Holzkohlen. Die Gänze werden nach ihrer Härte in 10 Classen separirt, je nach ihrem Bruchansehen (die erste Classe ist stark graphitisch, die zehnte weiss ohne Spur von Graphit). Zum Kanonengusse und zu Projectilen dienen gewöhnlich die Sorten 3, 4 und 5, welche in Flammöfen umgeschmolzen werden; sp. Gew. 7,8—7,45 roh, nach dem Kanonengusse 7,22—7,30. Zusammensetzung von Kanoneneisen nach dem Umschmelzen in Flammöfen: Eisen 95,68, Graphit 2,05, chem. geb. C 1,41, Silicium 0,48, Mangan 0,25, Kupfer Spur, Schwefel 0,13, Phosphor Spur. (Journ. of the Iron and Steel Inst. 1872. 160; B.- u. Hüttenm.-Z. **31.** 371.)

Ad. Ott, Ueber die *Entzinnung* von Abfällen verzinnten Eisenbleches. (Americ. Chemist. **3.** 85.)

Ferd. Springmühl, *Anthracen-Blau,* ein neuer Farbstoff. Die Zahl der blauen Theerfarbstoffe mehrt sich von Tag zu Tag; man verwendet auf die Darstellung derselben besondere Sorgfalt und findet jetzt im Handel an Farbenpracht fast unübertreffliche Nüancen. Es dürfte daher

fraglich erscheinen, ob neue blaue Farbstoffe, welche an Schönheit den bis jetzt dargestellten nachstehen, eine Zukunft haben. Es wird dies nur dann der Fall sein, wenn sie einen Vorzug nach anderer Richtung vor den prächtigeren Farben voraus haben. Zu diesen Vorzügen wäre zunächst eine grössere Echtheit gegen Licht, Luft, Seife u. s. w. zu rechnen; wir sehen nicht selten, dass ein echter Farbstoff einem minder echten, der weit schöner ist, vorgezogen wird, ja unser ganzes Streben geht dahin, künstliche organische Farbtoffe herzustellen, welche beide Eigenschaften mit einander verbinden: Farbstoffe, die zugleich vollkommen echt sind und nicht minder an Feuer sich vor allen anderen auszeichnen. Wie weit man in diesem Streben zum Ziele kommen wird, mag dahingestellt sein, aber Vf. ist überzeugt, dass man das Ziel niemals vollkommen erreichen wird. Man kennt bis jetzt nämlich noch keinen vollkommen echten organischen Farbstoff, einen Körper, der Luft, Licht, Seifen, Wasser, Laugen und Säuren Widerstand leistet, ohne an Feuer zu verlieren oder zerstört zu werden. Wenn man also das Höchste nicht erreichen kann, so wird man sich mit dem erreichbar Höchsten begnügen. Ein zweiter Umstand, welcher einem neuen Farbstoffe Eingang verschaffen könnte, wenn er auch an Pracht einem anderen nachsteht, ist seine Billigkeit, und auch auf diesem Felde sind die Fabricanten bemüht, das Mögliche zu leisten. Die Concurrenz drückt die Preise zu ihrer normalen Höhe herab, und nur dann, wenn die Fabrication durch ein Patent geschützt ist, wird ein den Herstellungskosten nicht entsprechender, sondern eminent hoher Preis gezahlt. Bei diesem Stande der Dinge ist es offenbar, trotz der grossen Fülle von Farbstoffen, welche im Handel zu jedem Preise und in jeder Nüance vorkommen, von Wichtigkeit, neue Producte zu finden, und ihre Darstellung für die Industrie zu versuchen. Die bis jetzt im Handel vorkommenden künstlichen blauen Farbstoffe sind Anilinfarben, theils lösliche, theils in Wasser unlösliche Körper; andere blaue Farbstoffe sind bis jetzt in die Praxis noch nicht eingeführt worden. Durch einen Zufall fand Vf. nun kürzlich bei der Darstellung des künstlichen Alizarins, welche er nach allen Richtungen versuchte, ein Nebenproduct, welches, weiterer Behandlung unterworfen, einen tiefblauen Farbstoff erzeugt, der in Wasser vollständig löslich war; ein brauner Farbstoff blieb als in Wasser unlöslich zurück. Es gelang dem Vf. mit dem blauen Farbstoffe, dem er den Namen Anthracenblau geben zu dürfen glaubt, Wolle und Seide, wie auch Baumwolle prachtvoll blau zu färben. Er hatte jedoch beim ersten Versuche eine zu geringe Menge des Farbkörpers erhalten, um weitere Versuche mit demselben anstellen zu können. Bei einem zweiten Versuche erhielt er eine etwas grössere Menge, doch betrug dieselbe auch noch nicht mehr als 0,5 Grm. Er färbte mit derselben und das gefärbte Seiden- und Wollengarn liess an Pracht nichts zu wünschen übrig. So weit er bis jetzt erfahren konnte, ist sein Farbstoff lichtechter als Anilinblau; gegen Laugen hingegen scheint er dem Vf. wenig widerstandsfähig zu sein. Er ist im Begriffe, grössere Mengen des Farbstoffes darzustellen. Das Anthracenblau ist ein Nebenproduct der Alizarinfabrication; es irritirt die Alizarinausbeute nicht, und Vf. ist überzeugt, dass, wenn sich eine grössere Menge blauen Farbstoffes aus dem Anthracen werde gewinnen lassen, es sich für die Fabrication lohnen wird, zumal wenn (wie das wohl in Aussicht steht) die Fabrication des künstlichen Alizarins grössere Ausdehnung erlangen wird. Bei der Darstellung des Anthracenblau's entsteht kein Roth und ebenso auch kein Violet, so dass man nicht eine Spur eines Violettes in dem Producte auffinden konnte. (Must.-Z. **21.** 317.)

Fred. Ransome, der sich seit ca. 30 Jahren mit der Darstellung *künstlicher Steine* beschäftigt und dessen verschiedene Methoden wiederholt besprochen worden sind, hat kürzlich in der British Association einen Vortrag über diesen Gegenstand gehalten. Er bemerkte, dass er zunächst nach zahlreichen Versuchen auf den Gedanken gekommen, Sand mit einer conc. Lösung von Kali- oder Natronwasserglas in einer Form zu pressen. Die Masse habe nach dem Trocknen einen sehr harten Stein von dichter und gleichförmiger Textur geliefert, der aber unter der Einwirkung von Wasser zerfiel. Der nächste Schritt bestand darin, dass die obige Masse erhitzt wurde, wobei sich das Alkali des Wasserglases theilweise mit der Kiesels. des Sandes zu einem im Wasser unlöslichen Silicat verband. Aus so hergestellten Steinen witterte aber mit der Zeit ein Salz aus, das sich in den meisten Fällen als schwefels. Natron erwies, welches schon in der zur Darstellung des Natronwasserglases verwendeten calcinirten Soda enthalten war. Dieser Uebelstand wurde dadurch beseitigt, dass die Soda vor der Verwendung mit Aetzbaryt behandelt wurde. Um die Steine widerstandsfähig gegen Wasser zu machen, ohne dieselben zu erhitzen, verfuhr Ransome später so (engl. Patent von 1861), dass er auf die mit Wasserglas gesättigte Masse eine Lösung von Chlorcalcium einwirken liess, welche das Wasserglas unter Bildung von unlöslichem kiesels. Kalke zersetzt, das gleichzeitig entstehende Chlornatrium wurde durch Behandlung mit Säuren entfernt. Dieses Auswaschen war aber aufhältlich und kostspielig; Ransome's Versuche, dasselbe vermeidbar zu machen, führten ihn zu dem Verfahren, welches er seit dem Jahre 1870 verwendet und welches auf der Verwendung von in Aetznatron löslichem Kieselguhr — speciell dem von Farnham in Surrey — beruht. Es wird darnach Kieselguhr mit Natron- oder Kaliwasserglas, Kalk oder kalkhaltigen Substanzen, Sand, Thonerde etc. innig gemischt und in Formen gepresst; die Masse erhärtet dann in Folge der

Bildung von kiesels. Kalke allmälig zu einem compacten, gegen Druck höchst widerstandsfähigen Stein. Der chemische Process ist nach RANSOME's Ansicht der, dass die Kieselsäure, die aus der Zersetzung des Wasserglases entsteht, ein Silicat von Kalk und Thonerde bildet, während das freigewordene Aetznatron sich mit der Kieselsäure des Kieselguhrs zu kiesels. Natron verbindet, das seinerseits wieder durch Kalk zersetzt wird. Darnach müsste die Zersetzung so lange fortdauern, als einerseits lösliche Kieselsäure zur Verbindung mit dem freiwerdenden Natron und andererseits Kalk zur Zersetzung des kiesels. Natrons vorhanden ist, und müsste schliesslich entweder Aetznatron oder kiesels. Natron im Ueberschusse vorhanden sein. Thatsächlich aber scheint bei der Zersetzung des kiesels. Natrons durch den Kalk nicht das gesammte Natron frei zu werden, vielmehr ein Kalk-Natron-Silicat gebildet, somit ein kleiner Theil des Natron gebunden zu werden, so dass das Natron schliesslich gebunden ist und nicht mehr durch Waschen oder auf andere Weise entfernt zu werden braucht. Die nach dem angegebenen Verfahren hergestellten Steine, welche RANSOME „Apönitsteine" nennt, erlangen mit der Zeit eine sehr bedeutende Festigkeit. Bei 10 Wochen alten Steinen wurde die letztere z. B. zu 7,145 Pfd. pro Quadratzoll englisch (= 566 Kilomtr. pro Quatratcentimeter gefunden. Ihre Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse hat sich vollständig bewährt, sowohl in der Kälte des russischen Winters, wie in der Hitze und in dem Regen Indiens. Die Steine können in allen beliebigen Formen und Grössen hergestellt werden; sie eignen sich zu allen Bauzwecken und haben auch für solche bereits eine sehr ausgedehnte Verwendung gefunden. Sie lassen sich durch Metalloxyde beliebig färben, sehr gut polieren, sind sehr hart und nehmen die feinsten Formen an. (Deutsche Ind.-Ztg. 1872. 425.)

Untersuchungen über die krystallinische Dissociation; Forts. Alaune,

von

P. A. FAVRE und C. A. VALSON.

Nachdem die Vff. in ihrer früheren Arbeit (C.-Bl. 1872. 457. 474.) die Erscheinungen, welche bei der Auflösung der Alaune stattfinden, von thermischem Gesichtspunkte aus studirt haben, richten sie in der vorliegenden Abhandlung ihre Aufmerksamkeit auf die bei dem genannten Vorgange stattfindenden physikalischen Erscheinungen. Namentlich sind es die *Phänomene der Coërcition*, welche der Beobachtung unterworfen wurden.

Untersuchungen über die Veränderungen des Volumens lassen sich auf verschiedenem Wege ausführen. Am einfachsten erscheint es, wenn man die Dichtigkeiten der Salze und die Dichtigkeiten ihrer Lösungen mit einander vergleicht. Man kann sich aber auch eines Glasgefässes von bekanntem Inhalte bedienen, welches mit einer calibrirten und graduirten Aufsatzröhre versehen ist. Das Gefäss wird mit Wasser gefüllt und der Stand der Flüssigkeit in der Röhre notirt. Letztere ist übrigens hinreichend weit, um durch sie das gepulverte Salz einzuführen. Sobald die Lösung vollendet ist, notirt man den veränderten Stand der Flüssigkeit und bestimmt dadurch die Zunahme des Volumens. In der ersten der beiden Tabellen auf Seite 731 sind die unmittelbaren Beobachtungsresultate verzeichnet. Die zweite Tabelle enthält die aus den Beobachtungen abgeleiteten Resultate. Um selbige vergleichbar zu machen, sind die Formeln der untersuchten Salze sämmtlich auf 1 Aeq. Schwefelsäure bezogen. Die Columne P enthält die Aequivalentgewichte der Salze. Die in den folgenden, durch d, h, dh bezeichneten Columnen aufgeführten Zahlen beziehen sich auf Normallösungen, d. h. auf solche, welche in 1 Lit. Wasser 1 Aeq. des betreffenden wasserfreien Salzes enthalten. Die Alaunlösungen wurden in der Weise bereitet, dass man 1 Aeq. des krystallisirten Salzes auflöste und dabei das Krystallwasser in Rechnung brachte. Was speciell den Kalium- und Ammoniumalaun betrifft, so musste bei diesen darauf Bedacht genommen werden, dass 1 Lit. Wasser bei der Beobachtungstemperatur nicht ein volles Aequivalent dieser Salze zu lösen vermag. Die Vff. haben sich deshalb darauf beschränkt, mit Lösungen zu arbeiten, welche 100 Grm. des betreffenden krystallisirten Alauns in 1 Liter enthielten; die Resultate wurden dann für normale Lösungen umgerechnet. Die Columne d enthält die Dichtigkeiten der Salze; in der Columne h findet man die in Millimetern ausgedrückten Höhen, bis zu welchen die betreffenden Salzlösungen sich in einer Capillarröhre von $^1/_2$ Mmtr. Durchmesser erheben. Für diese Beobachtungen, sowie für die folgenden gilt eine Temperatur von 20°. Die Columne dh endlich enthält die Producte der Dichtigkeiten in die Capillarhöhe. Die in der Columne v enthaltenen Zahlen geben die Volumenzunahme, in CC. ausgedrückt, an, welche das Wasser durch die Auflösung von 1 Aeq. Salz erleidet. Der

Tabelle I.

	Namen der Salze:	Temperatur	Dichte
	Schwefelsaures Kalium	21,8°	2,653
	„ Ammonium	22,3	1,766
	„ Aluminium, entwässert	22,5	2,672
	„ „ krystallisirt	22,1	1,767
Alaun m 24HΘ	Kaliumaluminiumalaun	21,9	1,745
	Ammoniumaluminiumalaun	21,5	1,634
	Kaliumeisenalaun		
	Ammoniumeisenalaun	22,1	1,712
	Kaliumchromalaun	21,5	1,816
	Ammoniumchromalaun	21,9	1,697
Alaun entwäs.	Kaliumaluminiumalaun	22,0	2,617
	Ammoniumaluminiumalaun	20,9	2,333
	Kaliumeisenalaun		
	Ammoniumeisenalaun	22,0	2,492
	Kaliumchromalaun	20,9	2,713
	Ammoniumchromalaun	21,9	2,472

Namen der Salze:	Temperatur	Dichte.
Normale Lösungen:		
Schwefelsaures Kalium	21,8	1,0662
„ Ammonium	22,3	1,0378
„ Aluminium	22,0	1,0568
Kaliumaluminiumalaun	21,8	1,0595
Ammoniumaluminiumalaun	21,8	1,0521
Kaliumeisenalaun	15,0	1,0600
Ammoniumeisenalaun	21,8	1,0535
Kaliumchromalaun, violet	21,0	1,0636
Ammoniumchromalaun, violet	21,0	1,0567
Kaliumchromalaun, grün	22,0	1,0602
Ammoniumchromalaun, grün	22,0	1,0517

Tabelle II.

Wasserfreie Salze	Formeln	Aequival.-Gewicht P	Normale Lösungen d	h	dh	D	Aequival.-Volumen $V = \frac{P}{D}$	v	$V-v$	$\frac{V-v}{V}$
Schwefels. Kalium	SO_4K	87,00	1,0662	58,2	61,9	2,653	32,80	19,71	13,09	0,396
„ Ammonium	SO_4Am	66,00	1,0378	59,7	61,9	1,766	37,38	26,98	10,40	0,275
Aluminiumsesquisulphat	$SO_4Al^2/_3$	57,17	1,0568	58,1	61,4	2,672	21,38	0,35	21,28	0,996
Kaliumaluminiumalaun	$SO_4 \left(\frac{3\,Al^2/_3,K}{4}\right)$	64,62	1,0595	58,0	61,4	2,617	24,69	4,83	19,86	0,805
Ammoniumaluminiumal.	$SO_4 \left(\frac{3\,Al^2/_3\,Am}{4}\right)$	59,83	1,0521	58,4	61,4	2,333	25,43	6,00	18,55	0,730
Kaliumeisenalaun	$SO_4 \left(\frac{3\,Fe\,^2/_3K}{4}\right)$	71,78	1,0600	57,8	61,3	„	„	11,11	„	„
Ammoniumeisenalaun	$SO_4 \left(\frac{3\,Fe\,^2/_3Am}{4}\right)$	66,50	1,0535	58,3	61,4	2,492	26,69	12,34	14,35	0,537
Kaliumchromalaun	$SO_4 \left(\frac{3\,Cr^2/_3\,K}{4}\right)$	71,12	1,0636	57,9	61,5	2,713	26,21	7,07	19,14	0,730
Ammoniumchromalaun	$SO_4 \left(\frac{3\,Cr^2/_3\,Am}{4}\right)$	65,87	1,0567	58,2	61,3	2,472	26,65	8,68	17,97	0,675

Werth von v lässt sich leicht aus der Dichtigkeit der Lösungen berechnen. Denn wenn man annimmt, dass ein Gewicht x des Salzes in 1 Liter Wasser gelöst ist, so dass das Gesammtgewicht der Lösung $1 + x$ ist, und wenn ferner $1 + y$ die Dichtigkeit der Lösung und $1 + v$ das Volumen derselben beträgt, so hat man: $1 + v = \frac{1 + x}{1 + y}$, wonach $v = \frac{x - y}{1 + y}$ ist. In der Columne D findet man die Dichtigkeiten der Salze in wasserfreiem Zustande. Die Entwässerung der Alaune, besonders der Ammoniumalaune, verlangt gewisse Vorsichtsmaassregeln, da hierbei leicht eine Zersetzung eintreten kann. Die Vff. haben eine solche bei ihren Versuchen vermieden. Ausserdem wurden der Sicherheit wegen die einzelnen Salze analysirt. Kennt man das Aequivalentgewicht P und die Dichtigkeit D der Salze, so erhält man das Volumen $V = \frac{P}{D}$. Die so erhaltenen Zahlen findet man in der Columne V verzeichnet. Vor der Auflösung ist das Gesammtvolumen $= 1 + V$; nach der Auflösung $= 1 + v$; daher ist $V - v$ die Contraction und der Quotient $\frac{V - v}{V}$ ist der Contractionscoëfficient, d. h. die Contraction der Lösung, bezogen auf die Einheit des Volumens. Diese Werthe findet man in den beiden letzten Columnen der 2. Tabelle.

Die Vff. haben sich nun zunächst gefragt, welche Vorstellung man sich von den wasserfreien Alaunen zu machen hat. Soll man sie als einfache Gemenge der constituirenden Salze oder als eine chemische Verbindung der letzteren betrachten? Wenn die entwässerten Doppelsalze ein blosses Gemenge sind, so muss die Dichtigkeit derselben sich aus den Dichtigkeiten der einzelnen Salze berechnen lassen, indem man die Summe der absoluten Gewichte dieser letzteren durch die Summe der Volumina derselben dividirt. Man erhält auf diesem Wege für den Kaliumaluminiumalaun die Zahl 2,665 und für den Ammoniumaluminiumalaun 2,337. Der Versuch dagegen ergiebt 2,617 resp. 2,333. Diese Zahlen stimmen nur für das letztere Salz überein, nicht aber für das erstere. Zur Erklärung dieser Abweichung könnte man zunächst annehmen, dass sie auf einer Veränderung in der Dichte des schwefels. Kaliums beruht. Zu diesem Zwecke haben die Vff. die Dichte dieses Salzes im krystallisirten, im gepulverten und endlich im geglühten Zustande bestimmt, und dafür übereinstimmende Zahlen erhalten. Man muss daher annehmen, dass der entwässerte Kaliumalaun kein blosses Gemenge seiner constituirenden Salze ist. Dass für den Ammoniumalaun trotz der Uebereinstimmung der berechneten und beobachteten Dichte Gleiches gilt, scheint aus folgender Beobachtung hervorzugehen: Wenn man schwefels. Ammonium für sich erhitzt, so lässt es sich vollständig verflüchtigen, bringt man dagegen den Ammoniumalaun auf die gleiche Temperatur, so hält er das Ammoniumsalz zurück und giebt dasselbe erst bei weit höherer Temperatur ab. Dies lässt sich in folgender Weise noch schlagender darthun. Erhitzt man irgend einen Ammoniumalaun in einer Schale, macht dann mittels eines Spatels den Mittelpunkt der Schale von dem Salze frei und bringt etwas schwefels. Ammonium an die Stelle, so verflüchtigt sich letzteres rasch und zwar schon bei einer Temperatur, bei welcher der Ammoniumalaun selbst noch völlig unzersetzt bleibt, was sich durch die Analyse darthun lässt. Man ist daher zu der Annahme genöthigt, dass in den entwässerten Alaunen die constituirenden Salze mehr oder weniger mit einander chemisch verbunden sind.

Für die krystallisirten Alaune ergiebt sich folgende Zusammenstellung:

Krystallisirte Salze:	Formeln:	P	D	$V_1 = \frac{P}{D}$	d	v_1	$V_1 - v_1$	$\frac{V_1 - v_1}{V_1}$
Kaliumaluminium-alaun	$SO_4\left(\frac{3Al^2/_3.K}{4}\right)+6HO$	118,62	1,745	67,98	1,0565	58,81	9,17	0,135
Ammoniumaluminiumalaun	$SO_4\left(\frac{3Al^2/_3,Am}{4}\right)+6HO$	113,33	1,634	69,36	1,0497	60,62	8,74	0,126
Kaliumeisenalaun	$SO_4\left(\frac{3Fe^2/_3,K}{4}\right)+6HO$	125,78	1,827	68,84	1,0569	65,18	3,66	0,053
Ammoniumeisen-alaun	$SO_4\left(\frac{3Fe^1/_3,Am}{4}\right)+6HO$	120,50	1,712	70,38	1,0508	66,35	4,03	0,057
Kaliumchromalaun	$SO_4\left(\frac{3Cr^2/_3,K}{4}\right)+6HO$	125,12	1,816	68,90	1,0604	61,04	7,86	0,114
Ammoniumchrom-chromalaun	$SO_4\left(\frac{3Cr^2/_3,Am}{4}\right)+6HO$	119,87	1,697	70,64	1,0538	62,70	7,94	0,112
Schwefels. Thonerde	$SO_4,Al^2/_3 \quad +6HO$	111,17	1,767	62,90	1,0539	54,34	8,56	0.136

Die Werthe von V_1 differiren unter einander wenig, so dass man annehmen kann, das Moleculargewicht der krystallisirten Alaune sei für alle dasselbe. Nimmt man auf die geringeren Differenzen Rücksicht, so würde daraus folgen, dass durch Austausch von Eisen und Chrom das Molecularvolumen fast keine Veränderung erleidet, dass dagegen durch die Substitution von Aluminium für eines jener beiden Metalle eine geringe Volumenverminderung folgt; endlich, dass durch Austausch von Kalium gegen Ammonium eine Zunahme des Volumens bewirkt wird.

Die Werthe von $V_1 - v_1$ messen die Contraction, welche das Wasser durch die Auflösung der hydratischen Salze erleidet; zieht man davon die entsprechenden Werthe von $V - v$ in der Tabelle II, welche die durch die Auflösung der wasserfreien Salze hervorgebrachte Concentration messen, ab, so erhält man Zahlen, welche den Theil der Contraction messen, die eine Folge der Krystallbildung ist. Für den Kaliumaluminumalaun z.B. hat man $V - v = 19{,}86$ und $V_1 - v_1 = 9{,}17$; die Differenz beider Zahlen, 10,69, welche grösser ist als der Werth von $V_1 - v_1$ selbst, zeigt, dass die Contraction in Folge der Krystallbildung grösser ist als die Contraction, welche durch Auflösung des wasserhaltigen Salzes bewirkt wird. Bei einer früheren Untersuchung haben die Vff. für das schwefels. Natrium ein umgekehrtes Verhältniss beobachtet, was weniger auf den abweichenden Wassergehalt beider Salze als auf den Einfluss der Krystallgestalt zurückzuführen ist.

Die Chromalaune geben Anlass zu einer anderen Bemerkung. Die wässrigen Lösungen derselben werden bekanntlich durch die Wärme modificirt, indem sie, bis nahe zum Siedepunkte erhitzt, aus dem violetten Zustande in den grünen übergehen. Eine entsprechende Modification beobachtet man auch in Bezug auf die Coërcitionserscheinungen dieser Salze. Von den beiden violetten Chromalaunen wurden zwei normale Lösungen bereitet; diese wurden, nachdem man sie in einem geschlossenen Gefässe zum Sieden erhitzt hatte, grün, und ihre Dichten bei 22^0 bestimmt, wurden $= 1{,}0572$ und 1,0492 gefunden, Zahlen, welche von den in Tabelle III verzeichneten 1,0604 und 1,0538, die vor der Einwirkung der Wärme erhalten wurden, abweichen. Die Vergleichung dieser Zahlen ergiebt, dass die Umwandlung der violetten Alaune mit einer Verminderung der Dichte ihrer Lösungen zusammenhängt, eine Verminderung, welche für beide Alaune ungefähr gleich gross ist, und welche für diese umgewandelten Alaune eine geringere Coërcitivwirkung ergiebt. Denn während die Contraction $V_1 - v_1$ für die violetten Alaune 7,86 und 7,94 ist, berechnen sich die entsprechenden Werthe für die grün gewordenen Alaune nur auf 4,64 und 3,28.

Die für die normalen Lösungen erhaltenen Zahlen gestatten nun auch die von

Da sich nach ERLENMEYER's Beobachtungen beim Erhitzen des Aethergemisches (9 Thle. Schwefels, 5 Thle. Alkohol) im Kolben am Rückflusskühler oder im zugeschmolzenen Rohre bei 140° immer eine gewisse Menge Schwefelsäureäthylester bildet, der nur dann und wann beim Zersetzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre leichtes Weinöl abgab, in den meisten Fällen sich aber ganz vollkommen klar auflöste, so konnte man es im Hinblick auf den obigen Versuch wohl für möglich halten, dass der Bildung des Aethers immer die Bildung von Schwefelsäureäthylester vorausgehen müsse. Es war deshalb interessant, zu ermitteln, ob beim Zusammentreffen von Alkohol und Schwefels. resp. Aethylschwefelsäure bei Temperaturen, bei welchen noch kein Schwefelsäureäthylester gebildet wird, im offenen Kolben Aether entstehen könne. E. erhitzte ein Gemisch von 300 Grm. Schwefelsäure mit 300 Grm. Alkohol (von 0,82 sp. Gew. bei 15°) in einem Kolben auf dem Wasserbade. Mit dem Kolben war ein Destillirapparat und Glasgasometer verbunden. Es wurden in achtmal 24 Stunden 461 Grm. Destillat erhalten, nachdem jeden Morgen eben so viel Alkohol zugesetzt worden war, als das Gewicht des Destillates betrug. Nach einer oberflächlichen Bestimmung enthielt das Destillat 95 p. c. Aether. Rechnet man auch nur 90 p. c., so wurden 415 Grm. Aether erhalten. Aus einem gleichen Gemische wurden 413 Grm. Destillat in etwas kürzerer Arbeitszeit gewonnen. Die Temperatur des Gemisches stieg in keinem Falle höher als 96°. Es entwickelte sich hierbei kein Aethylen und keine schweflige Säure, die Flüssigkeit im Kolben färbte sich nicht im Geringsten und es war kein Schwefelsäureäthylester darin nachzuweisen. Man sieht hieraus, dass Aethylschwefelsäure (bei Gegenwart von freier Schwefelsäure) ebenso wie Schwefelsäureäthylester bei der Temperatur des Wasserbades mit Alkohol Aether zu erzeugen vermag. Freilich wohl geht diese Aetherbildung im Vergleiche zu der bei 140° sehr langsam von Statten, so dass man sich dem Gedanken kaum verschliessen kann, der Schwefelsäureäthylester nehme an der Aetherbildung nach dem Boullay'schen continuirlichem Verfahren einen nicht unwesentlichen Antheil. (Ann. Chem. Pharm. 162. 377.)

Ueber Dicyanessigsäure, von D. AMATO. Der bereits in einer früheren Notiz erwähnte, durch Einwirkung von Cyankalium auf Dichloressigäther entstandene Dicarbamidoessigäther (C.-Bl. 1872. 234) bildet sich ohne Zweifel der Art, dass zuerst *Dicyanessigäther* entsteht, dessen zwei Cyangruppen sich dann in Carbamidgruppen verwandeln:

$$CH\begin{cases} CN \\ —CO.OC_2H_5 \\ CN \end{cases} + 2H_2O = CH\begin{cases} CO.NH_2 \\ —CO.OC_2H_5 \\ CO.NH_2 \end{cases}$$

Dieser Aether muss sich durch Zersetzung mit verdünnter Kalilauge in das Kalisalz einer Säure, $CH(CO.OH)_3$, überführen lassen. Vf. hat diese Säure selbst nicht erhalten, wohl aber Körper, welche durch sehr einfache Reactionen von derselben abgeleitet werden können, Reactionen, welche ausserdem den von HUGO MÜLLER bei der Malonsäure beobachteten vollkommen analog sind. (Ann. Chem. Pharm. 162. 389.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 47. **Chemisches Central-Blatt.** 20. November 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist $7^1/_3$ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

A. Ladenburg, Ueber die Anwendung der *Elektrolyse zur Moleculargewichtsbestimmung*. Vf. spricht sich gegen die kürzlich (C.-Bl. 1872. 641) von Paterno aufgestellte Ansicht, dass man die Resultate der Elektrolyse zur Moleculargewichtsbestimmung anwenden könne, aus. Die Hypothese, wonach derselbe elektrische Strom eine gleiche Zahl Moleküle verschiedener Substanzen in derselben Zeit zersetzt, ist nicht unhaltbar, sie lässt sich nur einstweilen mit den Thatsachen in keinen directen Zusammenhang bringen und also auch durch diese nicht stützen. Wenn daher Paterno aus den Mengen der abgeschiedenen Elemente einen Schluss zieht auf die Moleculargewichte der zersetzten Verbindungen, so kommt er zu unbrauchbaren Resultaten. P. selbst führt an, dass aus Kupferchlorid, Eisenchlorid, Zinnchlorid und Antimonchlorid gleiche Chlormengen abgeschieden werden, die Quantitäten der zersetzten Stoffe also im Verhältnisse folgender Formeln: $CuCl_2$, $Fe^2/_3Cl_2$, $Sn^1/_2Cl_2$, $Sb^2/_5Cl_2$ und nicht im Verhältnisse der Moleculargewichte stehen. Solcher Beispiele könnte man noch mehrere anführen. Dass in anderen Fällen die Thatsachen aus der Auffassung von P. sich erklären lassen, beweist nichts. So werden $H_2\Theta$, $H_2\Theta_2$, $CuCl_2$ und Cu_2Cl_2 im Verhältnisse der Moleculargewichte zerlegt, weil sie dieselbe Atomzahl einwerthiger Elemente enthalten und weil derselbe Strom in gleichen Zeiten eine gleiche Zahl von Valenzen zu lösen im Stande ist. Diese Auffassung des elektrolytischen Gesetzes umfasst die Thatsachen und ist im Geiste der heutigen Theorie ausgedrückt (vergl. Salet im Dict. de Chimie I. pag. 81). P. scheint zu vergessen, dass das Aequivalent auch in der heutigen Chemie eine sehr wichtige Rolle spielt und keineswegs durch das Molekül verdrängt wurde. Die „moderne Chemie“ beruht auf der Trennung der beiden Begriffe, und es kann nach des Vf's. Ansicht die Elektrolyse ebenso wenig zur Moleculargewichtsbestimmung benutzt werden, wie die Bildung neutraler Salze. Wenn wir z. B. durch denselben elektrischen Strom gleiche Silbermengen aus dem schwefels. und salpeters. Salze erhalten, so beweist dies ebenso wenig die Richtigkeit der Molecularformeln $Ag_2S\Theta_4$ und $Ag_2N_2\Theta_6$, wie die bekannte Thatsache, wonach die gleiche Silberoxydmenge durch Schwefelsäure und Salpetersäure im Verhältnisse der Formeln: $H_2S\Theta_4$ und $H_2N_2\Theta_6$ zu neutralen Salzen gelöst wird. (Ber. Chem. Ges. 5. 753.)

4. Organische Chemie.

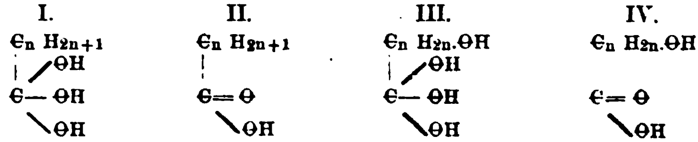
Reihe der fetten Körper.

E. Fuchs, Zur Geschichte des *Bromvinyls*. Das Styrol ist nach Kolbe als Vinylbenzol aufzufasseh. Es musste sich hiernach denken lassen, dass der Körper durch die in geeigneter Weise vorgenommene Substitution von Vinyl in den Benzolkern zu erhalten wäre. Dies schien am besten durch Einwirkung von Natrium auf die Bromverbindungen des

Benzols und Vinyls herbeigeführt werden zu können, nach: $C_6H_5Br + C_2H_3Br + Na_2 = C_8H_8 + (BrNa)_2$. Der Versuch ergab indess ein anderes Resultat, indem das Bromvinyl dabei völlig unzersetzt blieb und das Brombenzol in Diphenyl überging. Als man Chlorbromvinyl allein mit Natrium in einer geschlossenen Röhre erhitzte, fand eine Zersetzung statt. Nach Oeffnung der Röhre konnte man Gas auffangen, in welchem sich qualitativ Acetylen und Aethylen nachweisen liess. Vf. vermuthete eine Einwirkung nach der Gleichung $2(C_2H_3Br) + Na_2 = C_2H_2 + C_2H_4 + (BrNa)_2$, indess konnte Aethylen nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden. (Ber. Chem. Ges. **5**. 765.)

Joh. Wislicenus, Beobachtungen über die sogen. *Anhydride der Milchsäure. 1. Anhydrisirung der Milchsäure bei gewöhnlicher Temperatur.* Um ganz reine wasserfreie Milchsäure, $C_3H_6O_3$, behufs der Bestimmung ihres specifischen Volumens darzustellen, liess Vf. ein wasserhaltiges Präparat monatelang neben Schwefelsäure im Vacuum stehen und untersuchte von Zeit zu Zeit durch Titriren mit Normalnatronlauge auf den Säuregehalt. Dabei stellte sich die auffallende Thatsache heraus, dass trotz des fortwährenden Gewichtsverlustes der Säure in Folge von Wasserabgabe die zur Neutralisation erforderliche Natronmenge continuirlich abnahm und die bis zur Bläuung hinzugemischter Lackmuslösung neutralisirte Flüssigkeit nach einigem Stehen wieder roth wurde. Wurde die Nachsäuerung von Neuem mit Natron abgestumpft, so wiederholte sich die Röthung mehrere Male, bis sie endlich nicht mehr hervortrat. Eine genauere Untersuchung ergab, dass die Ursache dieser Erscheinung in der Bildung von Milchsäureanhydrid liegt, welches nach früheren Untersuchungen des Vf's. ein zusammengesetzter Aether ist, der aus einem als Säure und einem als Alkohol wirkenden Milchsäuremoleküle unter Wasserbildung entsteht. Das sog. Milchsäureanhydrid ist danach zugleich einbasische Säure, einsäurig secundärer Alkohol und einfacher zusammengesetzter Aether. Es wird sich demnach zunächst durch ein Molekül Natron neutralisiren lassen. Das so entstandene Salz muss sich durch die Einwirkung von Wasser, wie alle zusammengesetzten Aether, weiterhin partiell zersetzen und die gebildete freie Milchsäure die neutrale Reaction umschlagen lassen. Ist die Zersetzung eine vollkommene, wird z. B. durch Kochen mit Alkali schnell verseift, so muss für die Neutralisation der Nachsäuerung ebenso viel Basis verwendet werden, wie zur ersten Sättigung erforderlich war. Dies wurde durch Versuche bestätigt. Es folgt hiernach, dass sich in einer Milchsäurelösung beim Verdunsten, noch ehe alles Wasser verdunstet ist, neben der Säure selbst Anhydrid bildet, dessen Menge mit abnehmendem Wassergehalte zunimmt. Reine Milchsäure von der Formel $C_3H_6O_3$ existirt daher als Präparat nicht. Schon beim Verweilen von Milchsäure in stets trocken gehaltener Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur nimmt in Folge steter Wasserentziehung nicht nur die erste Aetherification (Bildung des sogen. Anhydrids) zu, sondern in einer zweiten Phase des Processes schreitet die Aetherification bis zur Bildung von Lactid, unter abermaliger Wasserabspaltung, fort. In einer späteren Mittheilung wird Vf. Thatsachen beibringen, welche es höchst wahrscheinlich machen, dass die Milchsäuren eine chemische Verbindung mit Wasser bilden, ähnlich wie dies von der Ameisensäure, Essigsäure und Valeriansäure etc. bekannt ist. Letztere Säuren nehmen 1 Mol. Wasser auf und geben dadurch, wie Vf. früher entwickelt hat, in Trihydrate von der Formel I über. Diese Verbindungen zeigen höhere Siedepunkte als die Monohydrate (II), werden aber bei der Destillation theilweise unter Wasserabspaltung zersetzt. Die Milchsäuren würden in ähnlicher Weise in Körper von der allgemeinen Formel III übergehen. Die an der optisch-activen Fleischmilchsäure vom Vf. beobachteten Eigenschaften machen es nun wahrscheinlich, dass auch bei stark überschüssigem Wasser neben einem solchen Trihydrat noch die Monohydrate (IV) in der Lösung existiren, deren Menge mit steigendem Wasserzusatze abnimmt.

I. II. III. IV.



Immerhin werden in einer stark verdünnten Milchsäure

$$v H_2O + w \begin{matrix} C_n H_{2n}.OH \\ | \\ C(OH)_3 \end{matrix} + x \begin{matrix} C_n H_{2n}.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$$

neben einander vorhanden sein. Wird die Menge der Wassermoleküle vermindert, so dissociirt sich eine gewisse Anzahl von Molekülen des Trihydrats zu Monohydrat und Wasser, v und w nehmen in gegenseitiger Abhängigkeit von einander ab, x wächst. Noch ehe indessen alles freie Wasser verdunstet, v = 0 geworden ist, fangen die Monohydratmoleküle an unter Wasseraustritt sich gegenseitig zu ätherificiren und Anhydrid zu bilden, und noch

ehe das Trihydrat vollständig zersetzt ist, wiegt Anhydrid vor. Wahrscheinlich werden indessen gleichzeitig gewisse Mengen von Trihydrat und Monohydrat, wenn auch vom ersteren nur wenig, vorhanden sein.

2 *Anhydrisirung der Milchsäure bei höherer Temperatur.* Dass die bei gewöhnlicher Temperatur schon stattfindende anhydrische Umsetzung unter dem Einflusse höherer Wärmegrade mit beschleunigter Geschwindigkeit auch in nicht vollkommen trockner Atmosphäre vor sich geht, versteht sich von selbst. Es wurde eine von L. C. Marquardt in Bonn bezogene Milchsäure, nachdem dieselbe zwei Monate lang im Exsiccator gestanden hatte (unten als ursprüngliche Säure bezeichnet) eine bestimmte Zeit lang zuerst auf dem Wasserbade und dann bei höherer Temperatur erhitzt. Die successiv erhaltenen Producte zeigten folgende Zusammensetzung:

	Wasser	Milchsäure	Anhydrid	Lactid	Summa
1. Ursprüngliche Säure	26,23	69,59	4,18	—	100,00
2. nach 8 Std. auf dem Wasserbade	—	44,93	55,11	—	100,04
3. nach 16 Std. auf dem Wasserbade	—	30,00	71,49	—	100,49
4. vorige 15 Std. bei 140—150°	—	—	52,51	47,61	100,12
5. das dabei entstehende Destillat	4,65	43,87	51,48	—	100,00

Uebrigens glaubt Vf. aus seinen Beobachtungen schliessen zu dürfen, dass die 16 Stunden lang auf dem Wasserbade gehaltene Säure schon Lactid enthielt, denn dieselbe gab bei stärkerer Erhitzung sofort, schon ehe die Temperatur 140° erreicht war, an den kühleren Stellen der Wände ein Sublimat von krystallinischem Lactid.

3. Notiz über *Salze des sogen. Milchsäureanhydrids.* Da nach des Vfs. Ansicht das sogen. Milchsäureanhydrid noch einbasische Säure ist, so muss dasselbe auch der Salzbildung fähig sein. Eine einschlagende Beobachtung hat Vf. schon vor mehr als 10 Jahren gemacht, dieselbe indess damals nicht mitgetheilt. Es wurde nämlich das Rohproduct, welches durch Erhitzen von Milchsäure auf 150° erhalten worden war, mit kohlens. Magnesia behandelt, wobei man an Stelle des krystallinischen milchsauren Magnesiums eine amorphe Salzmasse erhielt, welche nichts anderes als das Magnesiumsalz des Anhydrids sein konnte. Eine Beobachtung ähnlicher Art ist noch bei den vorstehenden Versuchen gemacht worden, wobei Vf. eine dem Natriumsalze des Anhydrids entsprechende Verbindung gewann.

4. *Umsetzung des sogen. Milchsäureanhydrids durch Wasser.* 5 Grm. eines anhydrisirten Gemisches wurden in etwa 10 C.-C. absoluten Alkohols gelöst und durch 50 C.-C. Wasser ausgefällt. Das Ganze blieb 6 Monate stehen, nach welcher Zeit sich der zähe Niederschlag allerdings beträchtlich vermindert hatte, aber doch nicht verschwunden war. Die Ueberführung des ersten Milchsäurelactyläthers in Milchsäure durch Wasser erfolgt somit bei gewöhnlicher Temperatur ausserordentlich langsam; ein Verhalten, welches mit dem der zusammengesetzten Aether organischer Säuren vollkommen übereinstimmt. (Ann. Chem. Pharm. **164.** 181.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

F. Riese, Ueber die Einwirkung von *Natrium auf krystallinisches Dibrombenzol.** α-Dibrombenzol, nach dem Verfahren von Riche und Bérard bereitet, bei 89° schmelzend und bei 219° (corr.) siedend, wurde auf verschiedene Weise zu entbromen gesucht: Zunächst durch Behandlung mit Natrium in ätherischer Lösung, dann durch Anwendung von Benzol als Lösungsmittel an Stelle des Aethers, hierauf durch directes Zusammenschmelzen mit Natrium und endlich durch Einwirkung von feinpulverigem Silber. In keinem Falle indess gelang die Entbromung vollständig. Aus dem Rohproducte, welches nach dem ersten Verfahren erhalten worden war, konnten geringe Mengen von Diphenyl und ein Kohlenwasserstoff von der Formel C_9H_7 isolirt werden, welchen Vf. als *Diphenylbenzol* oder *Diphenylphenylen*, $C_6H_4(C_6H_5)_2$, auffasst. Dieser Körper schmilzt bei 205°, siedet über 360° (annähernd bei 400°); er ist in siedendem Alkohol gar nicht, in Aether kaum löslich, etwas mehr wird er von Ligroin und noch mehr von Benzol aufgenommen, in welch letzterem er in der Hitze leicht löslich ist, so dass eine kochend gesättigte Lösung beim Abkühlen zu einem compacten Kuchen erstarrt. Aus verdünnter Lösung in Benzol krystallisirt das reine

* Diese und die folgende Untersuchung sind bereits im Jahre 1869 ausgeführt; auch sind kurze Notizen darüber vom Vf. zu jener Zeit publicirt worden. Das Obige sind Referate nach ausführlichen Mittheilungen über die damals erhaltenen Resultate.

Diphenylbenzol in kleinen weissen, büschelförmig gruppirten platten Nadeln. Es besitzt in der Kälte gar keinen und auch erhitzt nur einen schwachen Geruch, ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und sublimirt schon beim Schmelzpunkte in kleinen irisirenden Flitterchen. Was die Constitution dieses Kohlenwasserstoffes betrifft, so war leicht die aus der Analyse gezogene Vermuthung über dieselbe durch einen Versuch zu prüfen. War die obige Formel richtig, so war zu erwarten, dass bei Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von einem Molekül Dibrombenzol mit zwei Molekülen Monobrombenzol eine grössere Menge desselben entstehe, als aus ersterem allein, nach der Gleichung:

$$C_6H_4Br_2 + 2C_6H_5Br + 2Na_2 = C_6H_4\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\end{cases} + 4NaBr.$$

Der Versuch bestätigte diese Erwartung vollkommen. Auch ergaben sich noch weiter folgende Gründe für jene Formel. Das Diphenyl, das mit dem Diphenylbenzol insofern grosse Aehnlichkeit in der Constitution hat, als es einfach-, letzteres zweifach-phenylirtes Benzol darstellt, bildet mit Pikrinsäure keine Verbindung; ebenso gelang es auch nicht, durch Vermischen einer gessättigten Lösung des Kohlenwasserstoffes in Benzol mit einer conc. Pikrinsäurelösung eine krystallinische Abscheidung zu erhalten. Endlich erlauben auch die Siedepunktsverhältnisse vielleicht einen Schluss in dieser Richtung. Benzol siedet bei 82°, Diphenyl bei 240° und Diphenylbenzol bei etwa 400°; die Differenzen in dieser Reihe betragen je etwa 160°, um welche Zahl sonach der Eintritt je eines Phenyls in das Benzol den Siedepunkt zu erhöhen scheint. Die Frage nun, in welcher Weise die beiden Kohlenwasserstoffe im vorliegenden Falle entstanden seien, ist mit völliger Sicherheit jedenfalls nicht zu entscheiden, sondern lässt nur Vermuthungen zu. Das Eigenthümliche und Unerwartete, die Bildung des Phenylrestes, statt des a priori allein zu erwartenden Phenylens, lässt sich jedenfalls nicht durch die einfache Annahme eines Gehaltes des Dibrombenzols an Monobrombenzol erklären, da letzteres nach dem angewandten Reinigungsverfahren vollständig ausgeschlossen war; ebenso wenig genügt die Annahme einer Bildung von Monobrombenzol aus dem Dibrombenzol durch Wasserstoff im Status nascens, der aus nicht völlig entwässertem Aether entstanden sein könnte. Die Bildung der beiden Kohlenwasserstoffe aus α-Dibrombenzol muss somit jedenfalls mit der gleichzeitigen Entstehung verschiedener bromhaltiger Producte, deren Natur Vf. nicht genau bestimmen konnte, in Zusammenhang gebracht werden. (Ann. Chem. Pharm. **164**. 161.)

F. Riese, Ueber *β-Dibrombenzol*. Bei der Darstellung des in der vorstehenden Mittheilung benutzten α-Dibrombenzols wurde eine geringe Menge β-Dibrombenzol erhalten, welches nach gehöriger Reinigung eine wasserhelle, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von benzolähnlichem, Anfangs angenehm, später scharf aromatischem Geruche darstellt, die sich auch in kaltem Weingeiste ziemlich leicht löst und mit Benzol u. Aether in jedem Verhältnisse mischbar ist. Bei ruhigem Abkühlen auf —27° trübte sie sich nur etwas (wahrscheinlich von einer Spur noch beigemengtem α-Dibrombenzol), ohne fest zu werden; mit einem Glasstabe berührt, erstarrte sie jedoch augenblicklich und schmolz nun erst wieder bei —1°. Diese Temperatur ist daher als der Schmelzpunkt anzusehen. Zu weiterem Nachweise der Nichtidentität der beiden Dibrombenzole wurde durch Einwirkung von conc. rauchender Salpetersäure das Nitroproduct dargestellt, welches in radical gruppirten, blassgelb gefärbten Nadeln von schwachem Geruche, der gleichzeitig an Nitrobenzol und Dibrombenzol erinnerte, anschoss, bei 58° schmolz und bei 296° (corr.) unverändert siedet. Das von Kekulé aus dem festen Dibrombenzol dargestellte Nitrodibrombenzol schmilzt bei 84°, ist also mit dem vom Vf. aus dem β-Dibrombenzol dargestellten Nitro-β-Dibrombenzol nicht identisch. (Ann. Chem. Pharm. **164**. 176.)

F. Wreden, Ueber die *Constitution der Camphersäure*. Oxydirt man den vom Vf. aus Camphersäure erhaltenen Kohlenwasserstoff C_8H_{14} (C.-Bl. 1872. 34) nach Thorpe und Chapmann (Jahresber. für Chem. 1866. 279) im Wasserbade mit einer 3 bis 6procentigen Chromsäuremischung ungefähr 100 Stunden, so wird blos die Hälfte oxydirt; die andere Hälfte wird unter diesen Bedingungen, wie besondere Versuche dargethan haben, nicht angegriffen, wohl aber vom Fittig'schen Oxydationsgemische über freiem Wasser. Man erhält im ersten Falle Isophtal-, Isotolyl- und Essigsäure; während der ganzen Zeit des Erwärmens entweicht Kohlensäure; desgleichen wurde eine geringe Beimengung von Terephtalsäure constatirt, wahrscheinlich gebildet durch Oxydation des isomeren Kohlenwasserstoffes C_8H_{14}, dessen Formel durch Bestimmung des Siedepunktes, der Dampfdichte und des spec. Gewichtes bestätigt wurde. Je nach der Dauer der Oxydation variiren die verhältnissmässigen Mengen von Essig- und Isophtalsäure, was auch schon Fittig mit Bezug auf Isoxylol (C.-Bl. 1868. 836), Mesitylen (C.-Bl. 1867. 603) etc. beobachtet hat. Ein besonders angestellter Versuch zeigte, dass auch reines Isoxylol unter den zu Anfang erwähnten Bedingungen dieselben Oxydationsproducte liefert. Da nach Baeyer das aus käuflichem Xylol derivirende C_8H_{14} (Ann. Chem. Pharm. **155**. 272) als Oxydationsproducte Tere- und Isophtalsäure liefert, und da das vom Vf. erhaltene Gemenge von C_8H_{16} und C_8H_{18} (C.-Bl. 1872. 614) auch anderen Eigenschaften nach zur Reihe von C_8H_{14} (aus Campher-

säure) zu gehören scheint, so hält dieser letzteren Kohlenwasserstoff für einen von den isomeren Tetrahydrodimethylbenzolen. Es wird diese Annahme als endgültig entschieden zu betrachten sein, falls der aus Camphersäure derivirende Kohlenwasserstoff C_8H_{14} die von Baeyer (l. c.) am Hexahydromesitylen beobachtete Erscheinung zeigen wird, nämlich beim Nitriren ein Nitroproduct des Dimethylbenzols zu liefern. Thatsächlich hat Vf. aus seinem Kohlenwasserstoffe bei glatter Reaction ein Nitroproduct erhalten, welches bei Vergleich mit eigens zu dem Zwecke dargestellten reinem Trinitroisoxylol mit letzterem übereinstimmende Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse zeigt. Doch wird er nach Beschaffung neuen Materiales über das erwähnte Nitroproduct genauer berichten. Auf Grund obiger Thatsachen betrachtet er die Camphersäure als ein dem Dimethylbenzol entsprechendes Homologon von Baeyer's Hexahydrophtalsäure. (Ber. Chem. Ges. **5**. 764.)

F. A. Flückiger, Ueber *blausaure Alkaloide*. Die bestimmteste Angabe über eine derartige Verbindung rührt von L. Henry (C.-Bl. 1860. 866) her, welcher *blausaures Berberin* aus dem Hydrochlorate dieses Alkaloids in wässeriger Lösung mittels Cyankalium gefällt hat. Vf. hat in diesem Niederschlage nach kurzem Auswaschen schon kein Cyan mehr gefunden. Auch durch Vertheilung von frisch gefälltem Berberin in Wasser und Hineinleiten von Blausäure konnte die Verbindung nicht gewonnen werden. Deshalb glaubt Vf., dass diese Verbindung überhaupt nicht existirt. In Betreff des *Chinins* findet sich in Gmelin (Organ. Chem. **4**. 1709) die Angabe, dass dieses sich beim Reiben und Schütteln in wässeriger Blausäure zur gelben Flüssigkeit löse. Vf. hat Chininlösung mit Cyankalium gefällt und gefunden, dass nur Chinin ausgeschieden wird. Den gleichen Niederschlag hat er hierauf mit ungefähr 20 procentiger Blausäure geschüttelt, aber keine Abnahme des Niederschlages bemerkt. Nach dem Abwaschen zeigte derselbe auch keinen Cyangehalt. Dass blausaures *Cinchonin* nicht existirt, hat Hesse (Ann. Chem. Pharm. **122**. 237) bereits dargethan; auch für das *Strychnin* fand Vf. dasselbe, nachdem er dieses Alkaloid so behandelt hatte, wie bei Chinin angegeben. [Die Nichtexistenz des blausauren Strychnins ist bereits von Weith (C.-Bl. 1871. 470) nachgewiesen worden.] Schliesslich prüfte Vf. noch das *Morphin*. Aus einer Lösung von essigsaurem Morphin erhält man durch Fällung mit Cyankalium einen Niederschlag, welcher sich nach kurzem Abwaschen auf dem Filtrum cyanfrei erweist. Wird derselbe mit Blausäure von ungefähr 27 p. c. Gehalt digerirt, so nimmt er kein Cyan auf und in Lösung geht nur äusserst wenig Morphin. Wenn man Morphin in möglichst wenig Aetzlauge löst, so bewirkt die geringste Menge Blausäuredampf, welche in das Gefäss eintritt, schon ohne die Flüssigkeit zu durchstreichen, einen Niederschlag, welcher aber aus Morphin besteht. Die Ursache der Fällung ist wohl die alkalische Beschaffenheit des hierbei entstehenden Cyankaliums. So gut wie die alkalischen Carbonate führt also auch Cyankalium die Abscheidung des Morphins aus neutraler oder alkalischer Lösung herbei. Wird Morphin in absolutem Alkohol gelöst und Blausäure bis zur Sättigung durchgeleitet, so tritt keine Veränderung ein und nach freiwilligem Verdunsten des Alkoholes schiessen Krystalle von reinem Morphin an. Dass auch die wässerigen Auflösungen von Morphinsalzen durch Blausäuredampf, den man einleitet, nicht gefällt werden, versteht sich von selbst. (N. Jahrb. Pharm. **38**. 138.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Graeger berichtet von Neuem über die bis jetzt so gut wie unbeachtet gebliebenen Ansichten **Fremy's** über die *Natur des arabischen Gummis* (C.-Bl. 1860. 607), denen zu Folge das gewöhnliche arabische Gummi von einem in Wasser unauflöslichen Körper der *Metagummisäure* herstammt, die, wie die Anhydride der Weinsäure und Milchsäure, bei der Behandlung mit einem Alkali ihre Unauflöslichkeit verliert, sich zuerst in Gummisäure verwandelt und sich dann mit dem Alkali verbindet und ein wirkliches Salz bildet. (N. Jahrb. Pharm. **38**. 129.)

Shuttleworth, *Verfälschung von Pfeffermünzöl mit Ricinusöl und Alkohol.* Diese Verfälschung amerikanischen Pfeffermünzöles ist auf den ersten Blick kaum zu erkennen, wenn sie richtig gemacht wird. Vf. fand in einer Probe 32,72 Oleum Menthae piperitae genuinum, 38,18 Oleum Ricini und 29,10 Alkohol. Das spec. Gew. war etwas niedriger (0,894), dagegen verhielt es sich gegen Jod wie gewöhnliches Pfeffermünzöl und löste sich in Spiritus von 0,838 völlig auf. Man erkennt die Verfälschung durch Verdunsten eines Theiles des Oeles auf Filtrirpapier an dem zurückbleibenden Fettflecke. Schüttelt man mit einem gleichen Volumen Wasser, so tritt eine emulsive Trübung ein und die Oelschicht nimmt an Volumen (jedoch nicht um den ganzen Betrag Alkohol) ab. Durch sorgfältige Destillation mit Wasser lässt sich genau die Alkoholmenge feststellen. Die Verfälschung mit Oleum Ricini lässt sich nicht ohne Alkohol ausführen. (Pharm. Journ. of Canada 1872; N. Jahrb. Pharm. **38**. 156.)

R. Böttger, *Nachweisung einer salpetrigsauren Verbindung im Speichel.* Der Speichel, unstreitig eines der complicirtesten Secrete des menschlichen Körpers, besitzt bekanntlich, gleich der Diastase in der gekeimten Gerste, die Eigenschaft, Stärkemehl in Dextrin und

Zucker zu verwandeln. Die Geschwindigkeit dieser Umwandlung des Stärkemehles ist abhängig vom Grade der Quellung des letzteren, ferner der Qualität und Quantität des Speichels, der guten Mischung der Flüssigkeiten und der Temperatur. Bei der Temperatur des Blutes (ca. 28—30° R.) geht diese Umwandlung schneller vor sich als bei gewöhnlicher Temperatur. Welcher Stoff im Speichel nun diese merkwürdige zuckerbildende Eigenschaft besitzt, ist zur Zeit noch nicht ermittelt. Man weiss nur so viel, dass es eine Art Ferment ist, welches aus dem Secrete durch phosphors. Kalk abgeschieden werden kann, während seine anderweiten chemischen Eigenschaften aber noch gänzlich unbekannt sind. Welche Rolle ferner die im Speichel fast nie fehlende Schwefelcyanverbindung spielt, desgleichen die von Schönbein zuerst im Speichel ermittelte salpetrigsaure Verbindung, bleibt gleichfalls dahingestellt. Zur Nachweisung dieser letzteren Verbindung säuert man den Speichel mit einigen Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure an und fügt unter Umrühren etwas jodcadmiumhaltige Stärkekleisterlösung hinzu. Die Anwesenheit der salpetrigsauren Verbindung giebt sich dann sofort durch eine Blaufärbung (der Bildung von Jodamylen) zu erkennen. (Jahresber. des physikal. Ver. zu Frankfurt, 1870—1871. 15.)

Heilung einer *Strychninvergiftung durch Chloroformeinathmung.* Ein Mann hatte um 1 Uhr Mittags 3 Gran Strychnin genommen, heftige Krämpfe tetanischen Charakters bekommen, die alle 2 Minuten auftraten und etwa $\frac{1}{2}$ Min. andauerten. Man liess ihn 30 Min. hinter einander Chloroform einathmen, wobei die Convulsionen ausblieben, die jedoch zurückkehrten, sobald das Mittel ausgesetzt wurde. Der Kranke wurde kalt und fast pulslos. Als der Puls sich wieder zeigte, wurde mit der Chloroforminhalation abermals begonnen, damit mehrere Stunden fortgefahren u. zu gleicher Zeit alle 2 Stunden 10 Tropfen Aconittinctur gereicht. Als um 6 Uhr die Krampfanfälle schwächer waren, wurde die Inhalation ausgesetzt; es stellten sich die Convulsionen aber dann zuerst stündlich, dann halbstündlich, dann alle 10 Minuten ein. Der Durst wurde heftig und die leichteste Schlingbewegung rief plötzlich tetanische Anfälle hervor. Das Chloroform wurde darauf wieder eine halbe Stunde hindurch in Anwendung gezogen und es trat dann eine vollständige Besserung ein, so dass um 1 Uhr nach Mitternacht die letzte Convulsion sich zeigte. (N. Jahrb. Pharm. **38.** 160.)

7. Analytische Chemie.

R. Böttger, *Empfindlichstes Reagens auf Ammoniak.* Das empfindlichste Reagens auf *freies* Ammoniak sowohl, wie auf *kohlensaures* Ammoniak ist unstreitig das von Bohlig seiner Zeit empfohlene Quecksilberchlorid, indem in einer Flüssigkeit, welche auch nur $\frac{1}{200000}$ jener Base enthält, mit diesem Reagens noch eine deutliche weisse Trübung hervorgebracht wird. Bis zu derselben Grenze lassen sich auch die übrigen Ammoniaksalze nachweisen, wenn der betreffenden Flüssigkeit wenige Tropfen von chemisch reiner kohlens. Kalilösung zugesetzt werden. Lässt man durch eine Auflösung von Quecksilberchlorid einige Minuten lang gewöhnliches Leuchtgas streichen, so kann man auch hier die Anwesenheit von Ammoniak mit Leichtigkeit constatiren, da bekanntlich bei der sogen. trockenen Destillation gewisser organischer Körper Ammoniak unter den Zersetzungsproducten aufzutreten pflegt. Da nun ein Ammoniakgehalt im Leuchtgase dessen Leuchtkraft unbedingt beeinträchtigt, so dürfte es sowohl im Interesse des Gasfabricanten, wie im Interesse des Gasconsumenten liegen, diesen Ammoniakgehalt daraus zu entfernen. Die Ammoniaksalze spielen bekanntlich im Processe der Pflanzenernährung eine bedeutsame Rolle, sind deshalb ein gesuchter Handelsartikel und verhältnissmässig theuer, es erwächst sonach dem Gasfabricanten ein gar nicht zu unterschätzender Gewinn, wenn er sein Gas durch eine höchst einfache Procedur von diesem die Leuchtkraft verringernden Stoffe befreit, was dadurch geschieht, dass er das Gas vor seinem Eintritte in die eigentlichen Gasleitungsröhren nöthigt, einige mit verd. Schwefelsäure gefüllte Gefässe zu passiren, in welchen sich mit der Zeit krystallisirtes schwefels. Ammoniak in beträchtlicher Menge lagert. (Jahresber. d. Physikal. Ver. z. Frankfurt 1870—1871. 16.)

R. Böttger, Einfaches Verfahren zur Ermittelung eines *Wasser- und Alkoholgehaltes im Aether.* Ueberschüttet man in einem Reagensglase ca. 10 C.-C. reinen Schwefelkohlenstoff mit einem gleichen Maasstheil Aether, so erhält man beim schwachen Schütteln, im Fall der Aether wasserfrei war, ein vollkommen klares, ungetrübtes Gemisch; enthielt der Aether dagegen die allergeringste Menge Wasser, so erscheint die Flüssigkeit milchigtrübe. Ueberschüttet man andererseits ein nur wenige Gramme wiegendes Stück Kalihydrat mit einigen Cubikcentimetern Aether, und es erscheint dieser letztere nach Verlauf von ungefähr 24 Stunden schwach gelblich gefärbt, und das Kalihydrat mit einem gelblichen Anfluge versehen, so hat man die Gewissheit, dass der fragliche Aether Alkohol enthielt. (Jahresber. d. phys. Ver. z. Frankfurt 1870—1871. 12.)

R. Böttger, Verfahren, um in *ätherischen Oelen einen Alkoholgehalt* nachzuweisen. Dieses Verfahren gründet sich auf die Eigenschaft des wasserfreien concentrirten Glycerins, mit ätherischen Oelen keine Verbindung einzugehen, dagegen in Alkohol leicht löslich zu

sein. Um nun einen Zusatz von Alkohol zu constatiren und annähernd quantitativ zu bestimmen, nehme man einen kleinen, einige Millimeter weiten, in ca. 12 C.-C. genau eingetheilten gläsernen Messcylinder, fülle ihn zur Hälfte (bis zum 6. Theilstriche) mit chemisch reinem Glycerin von 1,25 sp. Gew. und hierauf die andere Hälfte mit dem zu prüfenden ätherischen Oele, verschliesse den Messcylinder mit dem Daumen, durchschüttele kräftig dessen Inhalt und überlasse ihn hierauf einige Zeit der Ruhe, d. h. bis wiederum eine vollständige Klärung und Trennung beider Flüssigkeiten eingetreten. Bei Prüfung specifisch sehr leichter Oele tritt diese Klärung und Trennung oft schon nach Verlauf von wenigen Minuten ein. An der Volumenzunahme des Glycerins erkennt man nunmehr genau die Menge des in dem geprüften Oele vorhanden gewesenen Alkohols. (Jahresber. d. Physikal. Ver. z. Frankfurt 1870—1871. 13.)

8. Technische Chemie.

Wm. Zay, Verfahren zur *Aufbewahrung des Albumins* für photographische Zwecke. Das gewöhnliche Recept für das zum Aufbewahren bestimmte Albumin ist: Gleiche Theile Albumin und Wasser, und zur grösseren Haltbarkeit so und so viel Tropfen Ammoniak. Manche wollen von dem Ammoniak nichts wissen und bereiten sich lieber ihr Albumin jedesmal frisch, aber das hat auch seine Nachtheile. Frisches Albumin ist nicht das beste zum Gebrauche und dann macht es auch mehr Arbeit, es jedesmal frisch zu bereiten. Um alles dies zu vermeiden, wendet Vf. seit einiger Zeit ein Verfahren an, mit welchem man sehr zufrieden sein kann. Man schlägt beliebig viele Eier auf und giebt das sorgfältig abgetrennte Eiweiss in eine Porcellanschale, fügt kein Wasser hinzu, schlägt Alles zu einem steifen Schaum und lässt es dann absetzen. Jetzt giesst man die Flüssigkeit in eine kleine flache Schale, deckt dieselbe zu, um den Staub abzuhalten, und stellt sie fort. Nach einiger Zeit, vielleicht nach einem Tage, findet man, dass das Albumin vollständig hart getrocknet ist. Dies ist das Vorraths-Albumin. Will man etwas davon gebrauchen, so giesst man ein klein wenig Wasser darauf, reibt mit dem Finger darauf herum, bis es genug ist, verdünnt es mit der erforderlichea Menge Wasser nnd filtrirt es durch einen feinen Schwamm. Auf diese Weise kann man das Albumin so lange brauchbar erhalten, als man will, ohne irgendwie schädliche Ingredienzen hinzuzufügen. Es wird sogar durch das Alter besser, ist viel klarer als frisches Albumin und giebt in Folge dessen bessere Negative. (Photograph. Mittheilungen 1872. 156.)

Gräfe, *Blaufärbung von Geweben.* Bekanntlich verhindern die oxalsauren Salze in Lösungen von Eisenoxydsalzen nach Zusatz von Ferrocyankalium' die Entstehung eines Niederschlages von Berlinerblau. Vermischt man demnach die Auflösung irgend eines Eisenoxydsalzes mit einer hinreichenden Menge eines neutralen oxalsauren Salzes, z. B. oxalsauren Ammoniaks oder Kalis, so erhält man eine vollkommen klare bläulich grün gefärbte Flüssigkeit, die man nun als eigentliche Farbflotte für Gewebe aller Art benutzen kann. Bringt man hierauf Garne oder Gewebe in diese Flüssigkeit, lässt sie unter Bewegen einige Stunden darin liegen und taucht sie schliesslich, ohne sie vorher auszuwinden, in mit etwas Salzsäure angesäuertes Wasser, dem man ein wenig Zinnchlorür zugesetzt hatte, so färbt sich die Waare sofort blau. Diese Erscheinung, dass nämlich Eisenoxydsalze, welche mit einem neutralen oxals. Salze vermischt sind, bei Zusatz von Ferrocyankalium kein Berlinerblau abscheiden, beruht unstreitig auf der Bildung eines oxalsauren Eisenoxyddoppelsalzes, welches durch Ferrocyankalium nicht zersetzt wird. (Jahresber. d. Physikal. Ver. 1870—1871. 21.)

C. Puscher, Neue Methode, um *Elfenbein, Gelatine, Federn* u. s. w. *prachtvoll roth zu färben.* Mischt man eine Pikrinsäurelösung mit einer Lösung von Fuchsin, so findet eine Zersetzung statt. Versetzt man aber beide Lösungen, vor ihrem Vermischen, mit Salmiakgeist, so erhält man eine tiefgelbe Lösung, welche Holz, Leder, Seide, Knochen u. s. w. aufs Brillanteste roth färbt. Durch verschiedene Mischungsverhältnisse bei den Farbstofflösungen lassen sich die mannigfaltigsten Nüancen vom tiefsten bläulichen Rothe bis in's hellste Orange erzielen. Da die Farbe erst nach dem Abdunsten des Ammoniaks hervortritt, so muss man einige Minuten warten, bis sie in voller Schönheit erschienen ist. Elfenbein und Knochen bedürfen zu ihrer Färbung einer zuvorigen Behandlung mit ganz schwacher Salzsäure. Die Puscher'sche Farbflüssigkeit kann auch mit Vortheil dazu verwendet werden, um in *Seidengeweben eine etwaige Beimischung von Wolle* zu erkennen. Behandelt man ein kleines Stück solch gewebten Zeuges mit besagter Farbflotte, so lässt sich nach erfolgtem Abtrocknen und Auszupfen desselben an 3 Seiten leicht die Seide von der Wolle unterscheiden, indem erstere stark glänzend und hochroth gefärbt erscheint, während die Wollfaser matt und unansehnlich röthlichgelb hervortritt. (Jahresbericht des Physikal. Ver. z. Frankfurt 1870—1871. 12.)

R. Böttger, Eine *blaue Stempelfarbe* stellt man her, indem man das sogen. *Bleu de Lyon* in concentrirtem Glycerin unter schwacher Erwärmung zu einer gesättigten Lösung auflöst, nach Bedürfniss etwas Thénard'sches Blau hinzufügt, und mit soviel fein gesiebtem

arabischem Gummi verdickt, dass die Farbe die erforderliche Consistenz hat. (Jahresber. d. Physikal. Ver. 1870—1871. 23.)

R. Böttger, *Schwarze Stempelfarbe* zum Bedrucken leinener und baumwollener Gewebe. Man digerire gröblich zerstossene Anacardiumnüsse mit sogen. Petroleumäther in einem verschlossenen Glase bei mittlerer Temperatur einige Zeit und lasse hierauf das sehr flüchtige Lösungsmittel an freier Luft verdunsten. Bedruckt man mit der resultirenden syrupdicken Stempelfarbe leinene oder baumwollene Gewebe, so erscheinen die bedruckten Stellen Anfangs nicht sogleich schwarz, sondern meist nur schmutzig braungelb, benetzt man sie aber hierauf mit Salmiakgeist oder mit Kalkwasser, so sieht man sie augenblicklich in tief schwarzer Farbe hervortreten, die nicht blos einer gesättigten Chlorkalklösung völlig widersteht, sondern auch bei Behandlung mit einer Cyankaliumlösung, mit Aetzkali, Säuren aller Art u. s. w. nicht im Mindesten an Farbenintensität einbüsst. (Jahresber. d. Physikal. Ver. z. Frankfurt 1870—1871. 19.)

R. Böttger, Ueber *Schwarzfärbung des Paraffins* und anderer Leuchtmaterialien. Den Wachs-, Stearinsäure- und Paraffinkerzenfabricanten ging bisher ein Mittel ab, ihre Fabricate auf eine einfache und zugleich die Leuchtkraft derselben nicht beeinträchtigende Weise intensiv schwarz zu färben. Dem Wunsche, solche schwarze Kerzen für gewisse Zwecke, z. B. bei Leichenfeierlichkeiten u. s. w., zur Verwendung zu bringen, konnte daher nicht entsprochen werden. Man erreicht aber den genannten Zweck auf eine sehr einfache Weise dadurch, dass man die genannten Kerzenmateriale in einem passenden Gefässe durch Wärme in Fluss bringt, und dasselbe dann einige Minuten lang mit gröblich zerstossenen oder zerquetschten Anacardiumnüssen (der Frucht von Anacardium orientale) digerirt. Diese Nüsse enthalten ein flüssiges vegetabilisches Fett von schwarzer Farbe, welches sich innig mit dem Kerzenmateriale verbindet, ohne dessen Leuchtkraft im Mindesten zu beeinträchtigen. (Jahresber. d. Physikal. Ver. z. Frankfurt 1870—1871. 15.)

J. C. A. Bock's Verfahren zur *Gewinnung von Stearin- und Palmitinsäure*; von **W. L. Carpenter.** Die gegenwärtig üblichen Methoden zur Zersetzung der neutralen Fette leiden an mancherlei Unzuträglichkeiten. Bei Anwendung von Alkali ist ein grosser Ueberschuss des letzteren nöthig, falls die Operation nicht unter sehr starkem Drucke ausgeführt wird: bei der Zersetzung durch Schwefelsäure geht viel Fett durch Verkohlung und Verbrennung verloren, und der Rückstand war so schwarz, dass er, um zu Fabrikszwecken verwendet werden zu können, destillirt werden musste. Diese Operation ist mit grosser Feuers- und Explosionsgefahr verbunden und verursacht bedeutende Kosten. Nachdem Bock durch mikroskopische Untersuchungen gefunden, dass die meisten Neutralfette aus kleinen Fettkügelchen bestehen, die von albuminösen Häuten umgeben sind und 1,0—1,5 p. c. vom Gewichte des Fettes ausmachen, stellte sich heraus, dass der zur Zersetzung der Fette erforderliche Ueberschuss an Alkali, an Druck oder an Hitze nun zur Zerstörung und Entfernung dieser eiweisshaltigen Hüllen verbraucht wird. Hierauf gründet er ein Verfahren, die Eiweisshüllen zu zerstören und erreicht dies dadurch, dass er eine gewisse Zeit lang und bei einer bestimmten Temperatur mit einer geringen Menge von starker Schwefelsäure behandelt. Das aus den Hüllen herausgetretene Neutralfett befindet sich nun in einem Zustande, in welchem es zur Zersetzung durch Kochen mit Wasser in offenen Behältern geeignet ist; letztere Operation beansprucht zu ihrer vollständigen Ausführung mehrere Stunden. Das Vorschreiten dieser Zersetzung wird mittels der mikroskopischen Untersuchung der Fett- oder Fettsäurekrystalle beurtheilt, zu welchem Zwecke man eine dünne Schicht auf einem Glasstreifen langsam erkalten lässt. Nachdem die Zersetzung erfolgt ist, wird das in dem zur Operation verwendeten Wasser aufgelöste Glycerin vom Rückstande abgezogen, gereinigt und bis zu dem gewünschten Concentrationsgrade eingedampft. Die Fettsäuren, deren Menge bis zu 94 p. c. des angewendeten Fettes beträgt, zeigen in diesem Stadium des Processes eine dunkelbraune oder schwärzliche Färbung. Die nächstfolgende Operation besteht in der Abscheidung der albuminösen Häute und mit denselben des grössten Theiles der färbenden Substanzen. Zu diesem Zwecke werden die Fettsäuren in offenen Bottichen mit verdünnten Lösungen gewisser oxydirender Agentien behandelt, durch welche die Farbstoffe theilweise oxydirt und specifisch schwerer werden, so dass sich dieselben, wenn die Oxydation weit genug gediehen ist, binnen kurzer Zeit am Boden des Behälters absetzen und die Fettsäuren in ziemlich entfärbtem Zustande zurücklassen. Als Oxydationsmittel wendet Bock Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure mit übermangansaurem Kali, zweifach-chroms. Kali oder unterchlorigs. Kalk an. Hierauf werden die Fettsäuren zwei- bis dreimal mit verdünnter Säure und Wasser ausgewaschen, und dann nach dem gewöhnlichen Verfahren kalt oder heiss gepresst; es bleibt Stearinsäure zurück, deren Schmelzpunkt höher liegt und deren Menge bedeutender ist, als bei der Anwendung irgend eines anderen Verfahrens; überdies erhält man eine zur Seifenfabrication und zu anderen Zwecken vorzüglich geeignete Oleïnsäure. Einer der bedeutendsten Vorzüge des Verfahrens besteht darin, dass sämmtliche Operationen in offenen Gefässen durch Kochen mit Dampf von höchstens 35 Pfd. Pressung ausgeführt werden. Vf. ist gegenwärtig mit der Anwendung dieses Verfahrens auf die Verarbeitung von Palmöl und anderen Pflanzen-

fetten beschäftigt, und erläuterte seinen Vortrag durch Vorzeigung von Producten aus verschiedenen Stadien der Fabrication. (Pol. J. **205**. 560.)

K. Zulkowsky, Ueber den *Einfluss der Kautschukröhren auf die Lichtstärke des Leuchtgases.* Bei Lichtstärkebestimmungen des Leuchtgases darf man das Gas nicht durch Kautschukröhren zuleiten, wenn man richtige Resultate erhalten will. Die Lichtstärke erleidet nämlich durch den Einfluss der Röhren eine Verminderung, deren Ursache darin zu suchen ist, dass das Kautschuk die schweren Kohlenwasserstoffe absorbirt. In der That fand Vf. die Lichtstärke nach Anwendung der Kautschukröhren ganz beträchtlich vermindert und eine andere Versuchsreihe ergab, dass dabei das Kautschuk erheblich an Gewicht zunimmt. (Ber. Chem. Ges. **5**. 759.)

R. Böttger, Zur Gewinnung einer *Collodiummembran* von ausserordentlicher Tragfähigkeit bereitet man sich eine concentrirte Lösung von Collodiumwolle in gleichen Raumtheilen Aether und wasserfreiem Alkohol, und fügt dieser Lösung noch eine kleine entsprechende Menge Copaivabalsam zu. Giesst man diese Flüssigkeit auf eine horizontalliegende Glastafel in nicht zu dünner Schicht, so erhält man nach dem Austrocknen eine Membran von ganz ausserordentlicher Festigkeit. Verdünnt man solche Collodiumlösung noch mit einer grösseren Quantität gleicher Raumtheile Aether und Alkohol, so erhält man eine Flüssigkeit, womit leinene und baumwollene Gewebe vollkommen wasserdicht gemacht werden können. (Jahresbericht des Physikal. Vereins zu Frankfurt. 1870—1871. 24.)

E. Kopp, Ueber die Methoden zur *Unterscheidung und Trennung von Seide, Wolle und Pflanzenfasern* in gemischten Geweben. (Pol. J. **205**. 563.)

Ueber die Vertheilung einer Base zwischen mehreren Säuren bei der Auflösung,

von

BERTHELOT.*

Mehrbasische Säuren; Fortsetzung. — *Salpetersäure und Salzsäure gegen Sulphate:*

{ SO_4K(1 Aeq. = 2 L.) + NO_6H(1 Aeq. = 2 L.): —1,78
{ NO_6K „ + SO_4H „ : +0,19
$N - N_1 = 1{,}97$. Direct gefunden: 188.

{ SO_4Na(1 Aeq. = 2 L.) + NO_6H(1 A. = 2 L): —1,99
{ NO_6Na „ + SO_4H „ : +0,20
$N - N_1 = 2{,}19$. Gefunden: 2,15.

{ SO_4Am(1 Aeq. = 2 L.) + NO_6H(1 A. = 2 L.): —1,76
{ NO_6Am „ + SO_4H „ : +0,30
$N - N_1 = 2{,}06$. Gefunden: 2,12.

{ SO_4K(1 Aeq. = 2 L.) + HCl(1 Aeq. = 2 L.): —1,92
{ KCl „ + SO_4H „ : +0,37
$N - N_1 = 2{,}29$. Gefunden: 2,12.

{ SO_4Na(1 Aeq. = 2 L.) + HCl(1 Aeq. = 2 L.): —1,83
{ $NaCl$ „ + SO_4H „ : +0,29
$N - N_1 = 2{,}12$. Gefunden: 2,18.

{ SO_4Am(1 Aeq. = 2 L.) + HCl(1 Aeq. = 2 L.): —1,66
{ $AmCl$ „ + SO_4H „ : +0,39
$N - N_1 = 2{,}04$. Gefunden: 2,00.

Diese Zahlen stimmen mit den von GRAHAM und THOMSEN erhaltenen Resultaten überein, welche Forscher daraus auf eine Theilung der Base zwischen den beiden Säuren geschlossen haben, ein Schluss, der dem Vf. auch vollkommen berechtigt erscheint. Aber THOMSEN hat die wahre Ursache dieser Theilung nicht erkannt, weil er nicht auf die Rolle des Wassers und auf die Bildung von Sulphaten Rücksicht genommen hat; während doch letzteres Phänomen den Schlüssel zur Erklärung der ganzen Erscheinung darbietet. THOMSEN wurde deshalb dazu geführt, den Säuren eine verschiedene *Acidität*, d. h. ein verschiedenes Streben nach Neutralisation beizulegen, welche Annahme dem Vf. überflüssig erscheint. Der Existenz eines constanten Sättigungsbestrebens der Säuren wird durch die Reaction der Acetate auf verschiedene Säuren (Schwefelsäure, Oxalsäure, Weinsäure), verglichen mit der Reaction der Chlorüre und der Nitrate auf dieselben Säuren widersprochen. Vf. will den Beweis liefern, dass die beobachteten Wirkungen allein mit Hülfe der thermischen Daten vorausgesehen und berechnet werden können, vorausgesehen nämlich

---

*Forts. von S. 668.

nach den Wärmemengen, welche bei der Reaction der wasserfreien Körper ins Spiel treten, und berechnet nach dem wirklichen Zustande des Disulphates in den Flüssigkeiten.

Zuerst mögen die Vorgänge bei Abwesenheit des Wassers untersucht werden. Mischt man gleiche Aequivalente Schwefelsäure und salpeters. Kali, so wird die Salpeters. frei unter Entwickelung von Wärme. Umgekehrt greift conc. Salpetersäure das schwefels. Kali an, wenn beide zu gleichen Aequivalenten gemischt werden, wobei sich ebenfalls Wärme entwickelt. Bei diesen beiden entgegengesetzten Reactionen kann unmöglich eine Säure vollständig durch die andere verdrängt werden. Sie lassen sich nur durch die Entstehung einer Zwischenverbindung, nämlich von Kaliumdisulphat, erklären. Diese Bildung ist ein exothermischer Vorgang, in welcher Weise er auch erfolgen möge:

$$\begin{cases} 2\,SO_4H + 2\,NO_6K = S_2O_8KH + NO_6K + NO_6H \text{ entwickelt } \ldots\ldots + 5{,}9 \\ 2\,SO_4K + 2\,NO_6H = S_2O_8KH + NO_6K + NO_6H \text{ entwickelt } \ldots\ldots + 10{,}1; \end{cases}$$

während für die umgekehrte Reaction Folgendes gilt:

$$\begin{cases} 2\,SO_4H + 2\,NO_6K = 2\,SO_4K + 2\,NO_6H \text{ würde absorbiren } \ldots\ldots -4{,}2 \\ 2\,SO_4K + 2\,NO_6H = 2\,NO_6K + 2\,SO_4H \quad \text{,, \quad ,,} \ldots\ldots +4{,}2. \end{cases}$$

Bei Anwendung von Natronsalzen erhält man mit geringen Abweichungen das gleiche Resultat (+6,7 und +10,5 einerseits; —3,6 und +3,6 andererseits.)

Es folgt ferner aus diesen Zahlen, dass ein Ueberschuss von Schwefelsäure nöthig und ausreichend ist, um das salpeters. Salz vollständig zu zersetzen:

$$2\,SO_4H + NO_6K = S_2O_8KH + NO_6H \ldots\ldots +5{,}9;$$

während durch einen Ueberschuss von Salpetersäure die Wirkung immer nur bis zur Bildung von Disulphat gehen kann. Diese den Fabricanten wohl bekannten Thatsachen erklären sich durch den thermischen Werth der Reactionen.

Die Reactionen der Schwefelsäure auf die Chlorüre und der Chlorwasserstoffsäure auf die Sulphate erklären sich ebenso, unter der Bedingung, dass man, um die Resultate vergleichbar zu machen, von flüssiger Chlorwasserstoffsäure ausgeht.

Hiernach lassen sich die Vorgänge bei der Reaction zwischen Säuren und Salzen in wässrigen Lösungen übersehen. Sie erklären sich und können berechnet werden, wenn man annimmt, dass sie im Principe dieselben sind, und dabei den Umstand in Erwägung zieht, dass das Disulphat durch das Wasser eine progressive Zersetzung erleidet. Folgende Versuche sollen dies darthun, bei welchen successive die Mengen des Wassers, der Schwefelsäure, der Sulphate, der Salpeters. und des Nitrates variiren:

SO_4K(1 Aeq.=1 L.)	+ NO_6H(1 Aeq.=1 L.)	: —1,81	}	SO_4K (1 Aeq.=1 L.)	+ HCl (1 Aeq.=1 L.)	: —2,02	}
NO_6K ,,	+ SO_4H ,,	: —0,07	}	KCl ,,	+ SO_4H ,,	: +0,15	}
SO_4K(1 Aeq.=2 L.)	+ NO_6H(1 Aeq.=2 L.)	: —1,78	}	SO_4K(1 Aeq.=2 L.)	+ HCl (1 Aeq.=2 L.)	: —1,92	}
NO_6K ,,	+ SO_4H ,,	: +0,19	}	KCl ,,	+ SO_4H ,,	: +0,31	}
SO_4K(1 Aeq.=4 L.)	+ NO_6H(1 Aeq.=4 L.)	: —1,60	}	SO_4K (1 Aeq.=4 L.)	+ HCl (1 Aeq.=4 L.)	: —1,72	}
NO_6K ,,	+ SO_4H ,,	: +0,24	}	KCl ,,	+ SO_4H ,,	: +0,31	}
SO_4K(1 Äq.=10 L.)	+ NO_6H(1 Ä.=10 L.)	: —1,40	}	SO_4K (1 Äq.=10 L.)	+ HCl (1 Äq.=10 L.)	: —1,46	}
NO_6K ,,	+ SO_4H ,,	: +0,15	}	KCl ,,	+ SO_4H ,,	: +0,35	}

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass die Reaction immer dieselbe bleibt, wie gross auch die Verdünnung sein möge. Die Differenzen, obwohl sie die Fehlergrenzen nicht sehr überschreiten, scheinen anzudeuten, dass die bei der Reaction der Säure auf das Kaliumsulphat absorbirte Wärmemenge mit der Zunahme des Wassers abnimmt; und diese Abnahme lässt sich auf Grund der Theorie voraussagen, weil sie der progressiven Zersetzung des alkalischen Disulphates durch das Wasser entspricht: Die beobachteten Differenzen (—0,56 u. —0,41) sind von derselben Ordnung und Grösse als die analoge Differenz, die sich auf das Disulphat allein bezieht (—0,43).

Aendert man die relativen Mengen des neutralen Sulphates:

NO_6 (1 Aeq.=1 L.) +	SO_4K(1 Aeq.=1 L.)	: —1,80	HCl (1 Aeq.=2 L.) +	SO_4K (1 Aeq.=1 L.)	: —2,02
,,	+ $\frac{5}{3}$ SO_4K ,,	: —2,57	,,	+ $\frac{5}{3}$ SO_4K ,,	: —2,84
,,	+ 5 SO_4K ,,	: —3,55	,,	+ 5 SO_4K ,,	: —3,84
,,	+ 10 SO_4K ,,	: —3,70	,,	+ 10 SO_4K ,,	: —4,06

so ergiebt sich, dass die Wärmeabsorption zunimmt bis zu Grenzen, die in der Nähe von —3,72 bis 4,1 liegen. Dieses Resultat konnte ebenfalls nach der Theorie vorausgesehen werden; denn sobald das neutrale Sulphat im Ueberschusse angewendet wird, muss sich die Salpetersäure innerhalb der Lösung vollständig in Nitrat verwandeln, während eine entsprechende Menge Disulphat entsteht; das Disulphat wird aber um so weniger durch das Wasser zersetzt, je beträchtlicher der Ueberschuss des neutralen Sulphates ist.

Nun wird bei der Umwandlung des neutralen Sulphates in Nitrat — 1,8 und bei der Umwandlung der dabei abgeschiedenen Schwefelsäure in Disulphat —2,0 absorbirt, wonach sich für die Reaction einer überschüssigen Menge neutralen Sulphates auf Salpetersäure —3,8 ergiebt, also nahezu dieselbe Ziffer, welche durch den Versuch gefunden wurde. Bei Anwendung von Salzsäure ergiebt sich für $HCl + 10 SO_4K$, — 2,2 + (—2,0) = —4,2; während oben —4,1 gefunden wurde.

Für den Fall, dass das Kaliumsulphat genau zur Entstehung von Disulphat ausreicht: $NO_6H + 2SO_4K$, erleidet letzteres durch das Wasser eine partielle Zersetzung in der Ausdehnung, dass seine anscheinende Entstehung nur — 1,0 absorbirt; daraus ergiebt sich —2,8, während durch den Versuch in der That — 2,8 gefunden wurde. Für $HCl + 2SO_4K$ bei Gegenwart von Wasser berechnet sich —2,2 + (—1,0) = —3,2, während der Versuch — 3,1 ergab.

Wenn man aber weniger als 2 Aeq. des neutralen Salzes für 1 Aeq. Salpetersäure anwendet, so kann letztere nicht vollständig in Nitrat umgewandelt werden, und ein Theil von ihr wird frei bleiben. Andererseits besteht innerhalb der Flüssigkeit das entstandene Disulphat nur theilweise, indem sich ein Theil durch die Einwirkung des Wassers in freie Säure und neutrales Sulphat zersetzt hat. Das letztere wird seinerseits durch die überschüssige Salpeters. angegriffen, wodurch es zum Theil in Disulphat verwandelt wird; das schliessliche Gleichgewicht stellt sich folglich zwischen den sechs Körpern: Wasser, Schwefelsäure, Salpeters., Nitrat, neutrales und saures Sulphat her. Die thermischen Effecte dieser complicirten Reactionen lassen sich wenigstens annähernd berechnen. Man findet so für die Reaction nach gleichen Aequivalenten $SO_4K + NO_6H$: — 1,7, während der Versuch —1,8 ergiebt. Ebenso für $HCl + SO_4K$: — 2,0, entsprechend dem Versuchsresultate.

Aendert man endlich die Menge der Salpetersäure:

SO_4K (1Äq.=1L.) +	NO_6H	(1Äq.=1L.)	—1,81	SO_3K (1Aeq.=1L.) +	HCl	(1Aeq.=1L.)	—2,02
„	$+ ^5/_3 NO_6H$	„	—1,93	„	$+ ^5/_3 HCl$	„	—2,17
„	$+5\ NO_6H$	„	—2,10	„	+3 HCl	„	—2,32

so ergiebt sich, dass das neutrale Sulphat bestrebt ist, sich vollständig in Disulphat zu verwandeln, in dem Maasse, wie die Menge der anderen Säure zunimmt; aber das Disulphat wird in immer grösseren Mengen von dem Wasser zersetzt, von einem Drittel bis fast zur Hälfte. Die nöthige Wärme muss nach der Rechnung für die Salpeters. von — 1,8 bis — 2,1 und für die Salzs. von —2,0 bis — 2,3 variiren, was auch durch den Versuch bestätigt wird.

Es mögen jetzt die Quantitäten der Schwefels. und des einbasischen Salzes abgeändert werden:

5	SO_4H (1Äq.=1L.)	$+NO_6K$	(1Äq.=1L.):	—0,26	5	SO_4H (1Aeq.=1L.)	+KCl	(1Aeq.=1L.):	+0,12
$^3/_5$	„	+1	„	—0,13	$^5/_3$	„	+1	„	+0,16
1	„	+1	„	—0,07	1	„	+1	„	+0,15
1	„	$+^5/_3$	„	+0,00	1	„	$+^5/_3$	„	+0,31
1	„	+5	„	+0,27	1	„	+5	„	+0,59

Um diese Zahlen mit der Theorie in Einklang zu bringen, braucht man nur anzunehmen, dass die Schwefels. ein Disulphat bildet und dass dieses eine partielle Zersetzung erleidet, deren Grösse von den relativen Mengen des Wassers (welches das Disulphat zu zersetzen strebt), der freien Schwefels. (welche ihm Stabilität giebt) und endlich des überschüssigen salpeters. Kalis oder des Chlorürs (welches sämmtliche

Salpeters. in Disulphat überzuführen bestrebt ist, ohne auf das durch die anfängliche Zersetzung eines Theiles des Disulphates entstandene neutrale Sulphat einzuwirken) abhängt.

Bei einem grossen Ueberschusse von Schwefelsäure hat man:

$NO_6K + 2SO_4H = S_2O_8KH + NO_6H$: strebt zu absorbiren . . $+1,8-2,0 = -0.2$
$KCl + 2SO_4H = S_2O_8KH + HCl$: strebt zu entwickeln . . $+2,2-2,0 = +0.2$.

Bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von einbasischem Salze strebt die Reaction für salpeters Kali $\frac{+1,8-1,1}{2} = +0.35$ und für Chlorür $\frac{+2,2-1,1}{2} = +0,55$ zu entwickeln. Für gleiche Aequivalente ergiebt sich nach der Theorie für das Nitrat $-0,1$ und für das Chlorür $+0.15$. Alle diese berechneten Zahlen stimmen mit den Versuchsresultaten überein.

Die hier entwickelten Principien bilden die Grundlage für die Theorie einer grossen Anzahl von *Kältemischungen*, z. B. für die aus krystallisirtem schwefels. Natron und verdünnten Säuren. Salzsäure und krystallisirtes schwefels. Natron bilden eine sehr kräftige und viel gebrauchte Kältemischung wegen der Entstehung von Disulphat, bei welcher drei endothermische Wirkungen stattfinden: 1. die chemische Reaction, welche das neutrale Sulphat in Disulphat und in Chlorür umwandelt und 2. die chemische Trennung, zwischen dem schwefelsauren Natron und seinem Krystallwasser bewirkt; 3. die Auflösung der erzeugten Salze in Wasser.

Oxalsäure gegen Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure:

$3NO_6H$ (1 Aeq. = 2 Lit.)	+	$^1/_2C_4Na_2O_8$ (33,5 Grm. = 1 Lit.) :	$-0,73$
$1NO_6H$ „	+	$^1/_2C_4Na_2O_8$ „	$-0,60$
$1NO_6H$ „	+	$3(^1/_2C_4Na_2O_8)$ „	$-0,89$
$3HCl$ „	+	$^1/_2C_4Na_2O_8$	$-0,74$
$1HCl$ „	+	$^1/_2C_4Na_2O_8$	$-0,70$
$1HCl$ „	+	$3(^1/_2C_4Na_2O_8)$	$-1,07$

Die Oxalsäure giebt bei Gegenwart von salpetersaurem Natron oder von Chlornatrium, welches auch immer die relativen Mengen sein mögen, thermische Effecte, welche innerhalb der Fehlergrenzen liegen ($\pm$ 0,05). Die obigen Zahlen entsprechen einer vollständigen Zersetzung des Oxalats durch die antagonistischen Säuren, denn

$N-N_1 = 14,34 - 13,69 = 0,65$ für Chlorwasserstoffsäure,
$N-N_1 = 14,34 - 13,72 = 0,62$ für Salpetersäure.

Bei Gegenwart von überschüssigem neutralen oxals. Kali muss man in Folge der Bildung von Dioxalat eine Wärmeabsorption von etwa $-0,40$ erhalten. Der Versuch hat $-0,29$ und $-0,37$ ergeben. Diese vollständige Zersetzung liess sich voraussehen, denn sie entspricht der Reaction, welche unter den Anhydriden die meiste Wärme entwickelt:

$2NO_6H + C_4Na_2O_8 = 2NO_6Na + C_4H_2H_8$ . . . . $+21,0$
$\{2NO_6H + C_4Na_2O_8 = NO_6Na + C_4HNaO_8 + NO_6H$ . . $+12,4$
$\{NO_6H + C_4HNaO_8 = NO_6Na + C_4H_2O_8$ . . . . $+8,6$.

Oxalsaures Natron gegen Essigsäure:

$C_4H_3NaO_4$ (1 Aeq. = 2 Lit.) + $^1/_2C_4H_2O_2$ (22,5 Grm. = 1 Lit.) . $+0,80$ } $N=N_1=1.02$,
$^1/_2C_4Na_2O_8$ (33,5 Grm. = 1 Lit.) + C_4H_4O (1 Aeq. = 2 Lit.) . . $-0,22$ } gef. $14,34-13,30=1,04$

Diese Zahlen weisen auf eine Theilung hin, indem die Oxals. ungefähr vier Fünftel und die Essigs. ein Fünftel der Base nimmt.

Vf. hat nun Versuche ausgeführt, bei welchen zwei zweibasische Säuren auf eine Base einwirken: Hierbei wird im Allgemeinen eine Theilung eintreten, wegen gleichzeitiger Bildung von zwei sauren Salzen, deren Grösse von der relativen Beständigkeit der beiden Salze innerhalb der Lösung abhängt.

Schwefelsäure und Oxalsäure:

SO_4H (1 Aeq. = 2 Lit.) + $^1/_2C_4Na_2O_8$ (33,5 Grm. = 1 Lit.) . $+0,45$ } $N-N_1=1,48$,
SO_4Na „ + $^1/_2C_4H_2O_8$ (22,5 Grm. = 1 Lit.) . $-1,03$ } gef. $15,87-14,34=1,53$.

Diese Theilung konnte durch die Rechnung für wasserfreie Substanzen vorausgesehen werden:

$$\left.\begin{array}{ll} 2\,SO_4H + C_4Na_2O_8 = 2\,SO_4Na + C_4H_2O_8 \ldots\ldots & +17,2 \\ C_4H_2O_8 + 2\,SO_4Na = S_2O_8NaH + C_4HNaO_8 \ldots\ldots & +\ 1,9 \end{array}\right\} + 19,1.$$

$$C_4Na_2O_8 + S_2O_8NaH = C_4HNaO_8 + 2\,SO_4Na \ldots\ldots +\ 1,9$$

$$2\,SO_4H + C_4HNaO_8 = C_4H_2O_8 + S_2O_8NaH \ldots\ldots +15,3.$$

Diese Zahlen zeigen, dass weder bei Gegenwart von neutralem Oxalat oder von saurem Oxalat freie Schwefelsäure, noch bei Gegenwart von neutralem Oxalat ein Disulphat, noch bei Gegenwart von neutralem Sulphat freie Oxalsäure bestehen kann. Die Gleichgewichtsbedingungen bei Gegenwart von Wasser, welches die sauren Salze theilweise zersetzt, sind weit complicirter, abgesehen von den Fällen, wo eines der Reagentien in grossem Ueberschusse vorhanden ist, z. B.:

$3(^1/_2C_4Na_2O_8$[33,5 Grm. = 1 Lit.]) + SO_4H (1 Aeq. = 2 Lit.) . . .	+1,04 (ber. +1, 0)
$^1/_2C_4H_2O_8$[22,5 Grm. = 1 Lit.]) + $3\,SO_4Na$ „	—1,54 (ber. —1, 6)
$3(^1/_2C_4H_2O_8$[22,5 Grm. = 1 Lit.]) + SO_4Na „	—1,37 (ber. —1,35)
$^1/_2C_4Na_2O_8$[33,5 Grm. = 1 Lit.]) + $3\,SO_4H$ „	+0,28 (ber. +0, 2)

Schwefelsäure und Weinsäure:

$$\left.\begin{array}{ll} SO_4H\ (1\ Aeq. = 2\ Lit.) + {}^1/_2C_8H_4Na_2O_{12}\ (48,5{=}1\ Lit.) \ldots & +2,44 \\ {}^1/_2C_8H_6O_{12}\ (37,5\ Grm. = 1\ Lit.) + SO_4Na\ (1\ Aeq. = 2\ Lit.) \ldots & -0,36 \end{array}\right\} N-N_1=2,80.$$

Die Schwefels. verdrängt daher die Weins. fast vollständig. Für die wasserfreien Körper hat man

$$\left.\begin{array}{ll} 2\,SO_4H + C_8H_4Na_2O_{12} = 2\,SO_4Na + C_8H_6O_{12} \ldots & +19,8 \\ 2\,SO_4Na + C_8H_6O_{12} = S_2O_8NaH + C_8H_5NaO_{12} \ldots & 0 \end{array}\right\}$$

$$2\,SO_4H + C_8H_5NaO_{12}\ S_2O_8NaH + C_8H_6O_{12} \ldots +17,4$$

$$S_2O_8NaH + C_8H_4Na_2O_{12} = 2\,SO_4Na + C_8H_5NaO_{12} \ldots +\ 2,4$$

Bei Anhydriden kann also in keinem Falle freie Schwefels. und bei Gegenwart von neutralem Tartrat kein Disulphat bestehen; dagegen ist die Zersetzung des neutralen Sulphates durch Weins. unter Entstehung zweier sauren Salze möglich. Dies ist maassgebend für die Reactionen in wässrigen Lösungen.

Oxalsäure und Weinsäure:

$$\left.\begin{array}{ll} C_8H_4Na_2O_{12}\ (in\ 4\ Lit.) + C_4H_2O_8\ (in\ 4\ Lit.) \ldots & +1,53 \\ C_4Na_2O_{12}\ \ (in\ 4\ Lit.) + C_8H_6O_{12}\ (in\ 4\ Lit.) \ldots & -1,33 \end{array}\right\} N-N_1 = \frac{2,86}{2} = 1,43.$$

Es findet hiernach zwischen den beiden Säuren und der Base eine Trennung nahe zu gleichen Theilen statt. Die Rechnung für die wasserfreien Salze giebt hierüber Aufschluss:

$$\left.\begin{array}{ll} C_8H_4Na_2O_{12} + C_4H_2O_8 = C_4Na_2O_8 + C_8H_6O_{12} \ldots\ldots & +1,6 \\ C_8H_6O_{12} + C_4Na_2O_8 = C_4NaHO_8 + C_8H_5NaO_{12} \ldots\ldots & +2,7 \end{array}\right\} + 4,3.$$

(C. r. **75**. 538. 583.)

Bestimmung des Ertrages an krystallisirtem weissen Zucker aus verschiedenen Rübenzuckern nach dem Verfahren

von

E. Scheibler.

Im Vorjahre wurde von dem Vereine für die Rübenzucker-Industrie im Zollvereine folgende Preisaufgabe gestellt: „Der Ertrag an krystallisirtem weissen Zucker aus verschiedenen Rüben-Rohzuckern steht nicht in einem directen Verhältnisse zu der Polarisation derselben. Welche Untersuchung und Berechnung ist einzuschlagen, um die Ausbeute (Rendement), welche ein Rüben-Rohzucker an raffinirtem weissen Zucker gewähren wird, im Voraus theoretisch festzustellen?" Die

Lösung dieser Frage wurde von SCHEIBLER dem Vereine in Form einer Abhandlung zugesendet und derselben von der niedergesetzten Commission, welche die eingelaufenen Arbeiten zu beurtheilen hatte, einstimmig der Preis zuerkannt.

In genannter Abhandlung bespricht vorerst der Vf. verschiedene Methoden, welche er zur Lösung der gestellten Aufgabe versucht, aber wegen unbefriedigender Resultate wieder, wenigstens vor der Hand, aufgegeben hat; dieselben zerfallen in zwei Gruppen: 1. mechanische und 2. chemische Methoden. Die ersteren basiren auf der Bestimmung der Zäh- oder Dickflüssigkeit der Lösung des zu untersuchenden Rohzuckers: dabei ging SCHEIBLER von der Annahme aus, dass die Melassenbildung ein rein physikalischer Vorgang sei und darin bestehe, dass die Vereinigung der einzelnen Zuckermoleküle zu Krystallen durch zwischenlagernde Moleküle fremder, nicht krystallisirbarer Stoffe verhindert werde. — Unter sonst gleichen Umständen wird nun die Beweglichkeit der Zuckermoleküle und damit ihre Krystallisationsfähigkeit um so mehr abnehmen müssen, je zähflüssiger, schleimiger oder je unbeweglicher die dazwischen lagernden, fremden Moleküle für sich sind. Eine je grössere Zähflüssigkeit die Lösung eines Rohzuckers zeigt, um so mehr Melasse wird derselbe bei der Raffination liefern; die Dickflüssigkeit könnte also, falls diese Annahme richtig wäre, ein Maass für die Ausbeute der Rohzucker abgeben. Die Bestimmung der Dickflüssigkeit wurde von SCHEIBLER auf verschiedene Weise versucht:

1. Dadurch, dass unter Berücksichtigung des Temperatureinflusses die Zeitdauer festgestellt wurde, welche gleiche Volume verschiedener Lösungen von Rohzucker, verglichen mit gleichwerthigen Lösungen chemisch reinen Zuckers, brauchten um bei constantem Drucke durch ein capillares Rohr auszutreten.

2. Durch Bestimmung der Schwingungsdauer a. einer in den zuckerhaltigen Flüssigkeiten frei schwebenden Magnetnadel, b. eines in der Flüssigkeit aufgehängten, horizontal oscillirenden Pendels, dessen Schwingungen durch ein elektromagnetisches Zählwerk selbstthätig bestimmt wurden.

3. Durch Bestimmung der Grösse der Tropfen reiner und unreiner Zuckerlösungen, indem man diese von einer kleinen Kugelfläche abfallen liess und eine bestimmte Anzahl derselben wog. Es wurde hierbei vorausgesetzt, dass die zäheren, schleimigeren Flüssigkeiten grössere, also schwerere Tropfen bilden.

4. Durch Messung des Lichtbrechungsvermögens reiner und nichtzuckerhaltiger Zuckerlösungen von bestimmtem Zuckergehalte.

Alle diese Methoden führten zur Lösung der gestellten Preisaufgabe nicht, ebenso stiess der Vf. auf zahlreiche Hindernisse bei der versuchten 5. chemischen Methode, welche sich stützt auf „die Bestimmung des Gehaltes an organischem Nichtzucker in den Rohzuckern durch Oxydation mit übermangansaurem Kali.“

Das eigentliche, preisgekrönte Verfahren beruht auf der directen Bestimmung des Gehaltes der Rohzucker an krystallinischem Zucker durch Auswaschen mit gesättigten sauren und neutralen alkoholischen Zuckerlösungen, einer Methode, welche keineswegs neu, sondern bereits im Jahre 1846 von PAYEN angegeben und durchgeführt wurde, freilich ohne in der Praxis Eingang gefunden zu haben. SCHEIBLER hat dieses Payen'sche Verfahren nun in einer Art und Weise modificirt und die dazu benöthigten Apparate derart construirt, dass einestheils die Resultate nach den der Original-Abhandlung beigegebenen Belegsanalysen resp. Analysen des erhaltenen krystallisirten, gereinigten Zuckers dem Zwecke entsprechen, andererseits die Ausführung bei einiger Uebung eine ziemlich einfache ist.

Die zur Ausführung der Versuche nach SCHEIBLER's Verfahren erforderlichen Flüssigkeiten sind folgende:

1. Alkohol von 85—86 p. c. Tralles, welcher pro Liter mit 50 Cubikcentimeter starker Essigs. (Acetum concentratum purum) versetzt und mit Zucker gesättigt wird. Man nimmt hierzu fein gestossene, beste Raffinade, und schüttelt dieselbe in einer gut verschliessbaren Flasche mit der genannten Flüssigkeit während einiger Tage öfter durch.

2. Alkohol von ca. 92 p. c. Tralles, und

3. Alkohol von ca. 96 p. c. Tralles, beide ohne Essigsäurezusatz, aber gleichfalls mit Zucker gesättigt.

4. Absoluter Alkohol, resp. ein solcher von etwa $99^1/_2$ p. c. Tralles, welche Stärke genügt. Es wird weder mit Essigsäure versetzt, noch mit Zucker gesättigt.

Die Flüssigkeiten 1, 2 und 3 werden, nachdem sie bei gewöhnlicher Temperatur durch häufiges

Schütteln mit Zucker gesättigt worden sind, zum Gebrauche in Flaschen aufbewahrt, welche vorher auf der Innenseite mit einer starken Schichte von Zuckerkrystallen überzogen (candirt) sind. Dieses Candiren der Flaschen geschieht leicht u. bequem in der Weise, dass man sie mit einer kochend heiss gesättigten Lösung von Raffinade in 85—86-procentigem Spiritus füllt und sie liegend mehrere Tage an einem kühlen Orte der Ruhe überlässt. Der Zucker krystallisirt dann die Wände der Flaschen bekleidend aus Diese Vorbereitung giebt einzig und allein hinreichende Garantie, dass die Reactionsflüssigkeiten sich stets im Zustande absoluter Sättigung erhalten, wie auch die Temperatur des Raumes schwanken möge, in welchem man arbeitet. Die zur Ausführung des Versuches benöthigten Apparate sind einfache Glasröhren in Bürettenform von 20 Mm. Durchmesser und 15 Cmtr. Länge. Das untere Ausflussrohr ist etwas verlängert und hat an seinem unteren Ende ein kurzes Stück Kautschukrohr mit Quetschhahn, in welches wiederum ein etwa 8 Cmtr. langes Glasrohr eingesetzt ist. Letzteres geht durch die Durchbohrung eines Kautschukpfropfens, welcher einen starkwandigen Kolben schliesst. Derselbe ist durch ein zweites im Kautschukstöpsel steckendes rechtwinkelig umgebogenes Glasrohr mit Luftpumpe verbunden, wie beim Bunsen'schen Filtrirapparate. Das Bürettenrohr ist oben mit einem doppeltdurchbohrten Korke verschlossen. In der einen Durchbohrung befindet sich ein kurzes gerades Stück Glasrohr mit aufgesetztem Quetschhahnrohre, in welch letzterem wiederum ein kurzes Glasrohr steckt. Aus der zweiten Durchbohrung des Korkes der Bürette führt ein Glasrohr, welches mittels eines Kautschukrohres mit einem gewöhnlichen Chlorcalciumrohre verbunden ist.

Bei der Ausführung des Versuches wird das tarirte Bürettenrohr, in welches man zuvor eine kleine Filzscheibe eingefügt hat, mit rothem Zucker, welchen man auf seinen Gehalt an krystallisirtem Zucker behufs der Ermittelung seiner Ausbeute untersuchen will, bis auf etwa 1 Zoll vom oberen Ende angefüllt und gewogen. Die Röhren haben eine Capacität für etwa 20 Grm. Zucker. Man füllt hierauf bei verschlossenem unteren Quetschhahn die Röhre mit absolutem Alkohol (Lösung 4) an, indem man diesen mittels einer Pipette langsam an der inneren Glaswand herabfliessen lässt, bis aller Zucker damit durchtränkt ist. Der mit Alkohol durchtränkte und überschichtete Zucker bleibt nun etwa 15—20 Minuten sich selbst überlassen, während welcher Zeit der Alkohol sich mit dem Wasser desselben verbindet. Alsdann lässt man ihn durch den unteren Quetschhahn abfliessen und kann den letzten Rest, mit Hülfe einer Bunsen'schen Wasserluftpumpe, eines Scheibler'schen Tropfensaugers oder eines Aspirators abnutschen. Hierbei sowie bei allen folgenden Waschungen soll keine wasserhaltige Luft in die Waschröhre eintreten, weshalb das oben erwähnte Chlorcalciumtrockenrohr angelegt ist. Demnächst giebt man nacheinander zuerst die Flüssigkeit 3, dann 2 folgend, in Mengen von etwa je 10 Cubikcentimeter auf den Zucker auf, die man sogleich wieder durch den unteren Quetschhahn abfliessen lässt, wodurch der absolute Alkohol, der dem Zucker anhaftet, abgewaschen wird, so dass der Zucker zuletzt mit Lösung 2 durchtränkt ist. Ist auch diese letztere Lösung abgetropft, oder grösstentheils abgenutscht, so wird der untere Quetschhahn verschlossen, die Luftpumpe abgestellt und die Röhre vollauf mit der essigsauren Lösung 1 angefüllt, indem man diese Lösung langsam an der Glaswand der Röhre herabfliessen lässt, bis sie alle Zwischenräume des Zuckers von unten nach oben angefüllt und den Zucker überdeckt hat. Man lässt nun abermals 15—20 Minuten stehen, während welcher Zeit die saure Lösung alle verunreinigenden Bestandtheile der Rohzucker, die Melasse, löst und die Zuckermasse dadurch an Masse abnimmt, zusammensinkt.

Man kann von jetzt ab in zweifacher Weise operiren: entweder man lässt die entstandene Lösung völlig abtropfen, zuletzt unter Absaugen mit der Pumpe, oder man lässt sie ohne Hülfe der letzteren langsam abtropfen, während gleichzeitig oben neue saure Lösung continuirlich als Decke aufgegeben wird. Gleichgültig, wie man verfährt, so wird man zur völligen Reinigung der Zuckerkrystalle, je nach der Güte der Producte, das 3-, 4- bis 5-fache Volum der sauren Lösung durchfiltriren müssen, um diese Reinigung zu vollenden. An der Farbe der abtropfenden Lösung erkennt man den Fortschritt und das Ende der Operation. Die Zuckerkrystalle werden dabei bei guten, scharfen Producten blendend weiss erhalten, bei geringen Nachproducten schwach gelblich oder hellblond.

Hat die saure Lösung alles Lösliche aus den Producten entfernt, tropft unten also farblose oder fast farblose Deckflüssigkeit ab, so stellt man das Zufliessenlassen derselben ein, und giebt nun der Reihe nach von den Flüssigkeiten 2 und 3 ungefähr je 1 Vol. als Nachdecke. Ganz zuletzt giebt man dann zweimal eine Decke mit absolutem Alkohol 4, um die Krystalle rein zu spülen und für die Trocknung vorzubereiten. Das Trocknen des Zuckers geschieht in der Röhre selbst in einem heissen Luftstrome; zu diesem Zwecke construirte SCHEIBLER einen eigenen Dampftrockenapparat, welcher aus einem doppelwandigen Blechcylinder besteht, in dessen inneren Mantel die zu trocknende Röhre eingestellt wird, während zwischen seinen Wänden ein Dampfstrom circulirt.

Der so getrocknete Zucker wird schliesslich sammt der Röhre gewogen und auf diese Weise der absolute Gehalt an wirklich krystallisirtem Zucker in dem untersuchten Rohzucker ermittelt. Die gereinigten Zucker sind jedoch noch nicht völlig rein und ihr Gewicht kann daher nicht sofort zur Berechnung der wirklichen procentischen Ausbeute dienen, indem noch alle dem Zucker mechanisch beigemengten Verunreinigungen, als Sand etc., sowie noch eine geringe Menge Asche und organischer Nichtzucker darin enthalten sind. — Thatsache ist jedoch, dass in dem bei den Versuchen resultirenden, gereinigten Producte aller wirklich krystallisirte Zucker enthalten ist; es ist nur nöthig, den gereinigten Zucker zu polarisiren, und man hat dann alle Daten zur Berechnung seiner Ausbeute. Im Folgenden ist ein Beispiel dieser Berechnung wiedergegeben:

Gesetzt, man habe 20 Grm. eines 96,3 polarisirenden Rohzuckers gereinigt und dabei 18,67 Grm. reinen trocknen Rückstand erhalten, so beträgt der Rückstand nach der Proportion $20 : 18{,}67 = 100 : x$; $x = 93{,}35$ p. c. Von den 18,67 Grm. seien dann 13,024 Grm. zu 50 Cmtr. aufgelöst und polarisirt worden, wobei sich der Procentgehalt zu 99,3 p. c. ergeben hat, so ist die Ausbeute $\frac{93{,}35 \times 99{,}3}{100} = 92{,}7$ p. c. Da der ursprüngliche Zucker 96,3 p. c. polarisirte, so sind also $96{,}3 - 92{,}7 = 3{,}6$ p. c. Zucker als in dem Melassenzustande befindlich vorhanden gewesen.

SCHEIBLER hat eine grosse Reihe von Analysen durchgeführt, welche insgesammt sehr genaue und übereinstimmende Resultate lieferten, und eine Serie dieser Untersuchungen in Form einer Tabelle zusammengestellt. Es ist leicht begreiflich, dass diese theoretische Ausbeute in der Praxis durch die unvermeidlichen Fabricationsverluste um etwas verringert wird; da diese letzteren jedoch bei sonst gleichen Arbeitsmethoden und unter Ausschluss von Ausnahmsfällen sich gleich bleiben, so werden auch diese Unterschiede constant sein und der Anwendbarkeit der Untersuchungsmethode kein Hinderniss bieten.

Die betreffenden Apparate sind von SCHEIBLER (Berlin, Alexandrinenstrasse 24) zu beziehen und kostet ein Apparat zur gleichzeitigen Ausführung von 2 Versuchen ca. 30 Thlr., von 4 Versuchen ca. 45 Thlr., einer zu 6 Versuchen ca. 60 Thlr. und zu 8 Versuchen ca. 70 Thlr. (Pol. J. **206**. 48.)

Kleine Mittheilungen.

Das Anthracen und seine Derivate, von G. AUERBACH. Dies ist der Titel einer Monographie über das Anthracen, in welcher Vf. die wissenschaftlichen Untersuchungen über diesen für die Farbentechnik so wichtigen Kohlenwasserstoff zusammengestellt hat. Er beabsichtigt dadurch die genannten Untersuchungen den Chemikern und Fabrikanten leichter zugänglich zu machen und das Interesse immer mehr auf diesen Industriezweig zu lenken. In einem Anhange findet man eine Zusammenstellung von Recepten zum Färben mit natürlichem und künstlichem Alizarin.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 48. **Chemisches Central-Blatt.** 27. November 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

A. Thénard hat den *Apparat*, welcher ihm zur Dissociation der *Kohlensäure* gedient hat (C.-Bl. 1872. 498) etwas modificirt und beschreibt denselben. (C. r. **75.** 118.)

H. Koch, Ueber *Chlorkohlenstoffe*. Bei der Darstellung von Einfach-Chlorkohlenstoff durch Dechlorisirung von Kohlenstoffsuperchlorür erhält man ein Nebenproduct, das zwar Gegenstand wiederholter Versuche war, niemals aber wesentliche Resultate lieferte. Es scheint dies jener einfache Chlorkohlenstoff zu sein, wo an Stelle eines Chloratomes Wasserstoff getreten ist. Behandelt man diesen hydrogenirten Chlorkohlenstoff mit rother rauchender Salpetersäure, so bildet sich ein Körper, der durch seinen höchst unangenehmen Geruch sich bemerkbar macht. Ausgehend von dieser Wahrnehmung glaubte Vf. zu demselben Resultate zu gelangen bei Einwirkung von reinem rectificirten Einfach-Chlorkohlenstoff auf Nitrirungsmittel. In einem Kolben befand sich ein Gemenge von conc. Schwefelsäure und rother rauchender Salpetersäure. Um eine Erwärmung abzuhalten, befand sich derselbe in einer Kältemischung. Tropfenweise lässt man den über Chlorcalcium getrockneten Chlorkohlenstoff zufliessen. Mischt man nach einiger Zeit die zwei gebildeten Schichten, so tritt eine Entwickelung von Untersalpetersäurechlorid ein.

Der auf diese Weise erhaltene *nitrirte Chlorkohlenstoff* besitzt einen äusserst heftigen unangenehmen Geruch, der Kopfschmerz und Thränen verursacht; er ist ein gelb gefärbtes Liquidum, welches sich auf Zusatz von Wasser zersetzt. Mit Kalilauge in Berührung gebracht, findet eine successive Umsetzung statt. Bei einer Temperatur von —25° scheiden sich feine Nadeln aus. Jenes nitrirte Product von den Beimengungen durch fractionirte Destillation zu trennen, gelang nicht. In Aether ist es leicht löslich; lässt man die ätherische Lösung freiwillig verdampfen, so bleibt jener Nitrochlorkohlenstoff als farblose Flüssigkeit zurück, die sogleich auf Zusatz von Alkalien sich zersetzt, analog den chlorpikrinhaltigen Körpern. Erhitzt man den Nitrochlorkohlenstoff mit Brom in hermetisch verschlossenen Röhren einige Stunden lang bei einer Temperatur von 140—145°, so zeigt sich die Röhre nach dem Erkalten mit einer Krystallmasse erfüllt, die nach dem Abpressen und wiederholten Umkrystallisiren einen Körper gab, dessen Analyse der Formel $C_2Cl_3NO_2Br_2$ entsprach. Derselbe krystallisirt ähnlich wie der feste Chlorkohlenstoff, löst sich leicht in Aether, schwieriger in Alkohol. Erwärmen befördert die Lösung. Der Geruch greift die Schleimhäute an und reizt zu Thränen. Bei ungefähr 120° zerlegt er sich unter Abscheidung von Brom. Mit Kalilauge behandelt, zersetzt er sich unregelmässig. — Analog der Bromaddition versuchte Vf. auch die Untersalpetersäure zu binden. In einer zugeschmolzenen Röhre wurde jener oben erwähnte nitrirte Chlorkohlenstoff mit 1 Mol. Untersalpetersäure in Gegenwirkung gebracht bei einer Temperatur von 115°. Die Temperatur höher zu steigern, ist nicht rathsam, da ein Explodiren der Röhre erfolgt. Nach dem Verdunsten des Röhreninhaltes bleibt ein Krystallbrei zurück, dessen Geruch Schwindel erzeugt. So viel bis jetzt die Analyse zeigte, dürfte der Körper der Formel $C_2Cl_3(NO_2)_3$ entsprechen, d. i. *Trichlortrinitroäthan*. Die Verbindung krystallisirt in federförmigen Krystallen, ist

leicht löslich in Aether, ebenso in heissem Alkohol und Chloroform. Beim Erhitzen explodirt dieselbe nicht, scheidet aber bedeutende Mengen von Untersalpetersäure ab. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **6.** 95.)

A. Emmerling hat unter dem Titel: Ueber die *chemischen Vorgänge in der Pflanze* einige Versuche beschrieben bezüglich der Einwirkung von *Oxalsäure auf die salpetersauren Salze des Kalkes, Kalis und Natrons*, aus denen sich folgendes ergiebt: Unter allen Umständen wirken salpeters. Kalk und Oxalsäure in verdünnten Lösungen so aufeinander ein, dass sich unter Freiwerden von Salpetersäure krystallinischer oxalsaurer Kalk abscheidet. Da die genannten Stoffe nun jedenfalls auch in den Säften der Pflanzen zusammentreffen, so muss hier dieselbe Reaction stattfinden, woraus hervorgeht, dass die Pflanzensäfte freie Salpetersäure enthalten müssen. Auch die salpetersauren Alkalien werden durch Oxalsäure in sehr verdünnten Auflösungen unter Freiwerden von Salpetersäure theilweise zersetzt. (Ber. Chem. Ges. **5.** 780.)

E. Sonstadt, Neues Verfahren zur *Bereitung von Jodkalium* aus den Mutterlaugen des Kelps. Dieses Verfahren besteht darin, die in den Mutterlaugen enthaltenen alkalischen Jodide in Jodate umzuwandeln, die Jodsäure dann durch ein lösliches Bariumsalz zu fällen und den Niederschlag mit schwefels. Kali zu erhitzen, wodurch man eine Lösung von Jodkalium erhält; letztere wird zur Trockne gedampft, der Rückstand zum Schmelzen erhitzt, in Wasser gelöst und schliesslich das Jodkalium aus der Lösung durch Krystallisation gewonnen. Der erste Theil des Processes, die Umwandlung der Jodide in Jodate, kann auf verschiedene Weise geschehen: Entweder durch Einleiten von Chlor oder durch Zusatz von übermangans. Kali, oder durch Elektrolyse, oder endlich durch Zusatz von chlorsaurem Kali in entsprechender Menge. (Chem. N. **26.** 183.)

M. Pattison Muir, Ueber die Einwirkung *verdünnter Salzlösungen auf Blei.* (Pol. J. **205.** 542; C.-Bl. 1872. 626.)

R. Böttger, Leichte Gewinnungsweise von *wasserfreiem, schön zinnoberroth aussehendem Kupferoxydul.* Zu diesem Zwecke löse man in einer Porcellanschale 2 Thle. Kalihydrat in 16 Thln. Wasser, füge 1 Thl. Stärkezucker und hierauf 1 Thl. weinsaures Kupferoxyd hinzu, setze das Ganze einige Minuten oder überhaupt so lange einer Temperatur von ca. 60° C. aus, bis der Schaleninhalt eine recht lebhafte hochrothe Farbe angenommen, und trage ihn dann unverweilt in eine grössere Menge kalten luftfreien Wassers ein. (Jahresb. d. Physikal. Ver. zu Frankfurt 1870—1871. 19.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

A. Franchimont, Ueber *Heptylsäure aus dem Hexylalkohol* des Heracleumöles. Vf. hat im Anschlusse an frühere von ihm in Gemeinschaft mit Zincke unternommene Versuche (C.-Bl. 1871. 756 und 1872. 580) aus dem Hexylalkohol des Heracleumöles eine Säure mit 7 Atomen Kohlenstoff dargestellt. Die Darstellungsweise war dieselbe wie früher für die Nonylsäure. Der Alkohol wurde also mit rothem Phosphor und Jod in Jodid verwandelt, dieses, nach fractionirter Destillation, mit Cyankalium und Alkohol erhitzt und das Gemenge schliesslich destillirt; das Destillat wurde ohne weitere Reinigung mit Kali gekocht und aus dem so erhaltenen Kalisalze die Säure durch Schwefelsäure abgeschieden, mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet und destillirt. Die *Heptylsäure* bildete bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose ölige Flüssigkeit von sehr schwachem Fettgeruche. Sie siedete unter einem auf 0° reducirten Barometerstande von 762,7 Mmtr., als der Quecksilberfaden des Thermometers ganz im Dampfe der Flüssigkeit war, bei 223—224° C. Sie erstarrte in einem Gemische von Kochsalz und Eis, dessen Temperatur —18° C. betrug, sofort zu einer blätterig krystallinischen Masse, welche bei —8° C. wieder völlig flüssig war; ebenso verhielt sich auch die aus dem krystallisirten Bariumsalze ausgeschiedene Säure. Ihr spec. Gew. beträgt 0,9212 bei 24° C. Dargestellt wurden der Aethyläther, das Natron-, Ammoniak-, Baryt-, Kalk-, Zink-, Cadmium-, Blei-, Kupfer- und Silbersalz. Da der Alkohol, aus welchem diese Säure dargestellt wurde, wahrscheinlich der normale ist, so kommt auch dieser Säure die normale Structur zu. Ob sie identisch ist mit der von Schorlemmer aus normalem Heptan dargestellten Säure, ist vorläufig nicht zu entscheiden, da Sch. fast keine Eigenschaften seiner Säure angiebt und destoweniger, weil er seine Säure identisch erklärt mit der Oenanthylsäure aus Ricinusöl, über welche eine ausführliche Untersuchung von Filley existirt, dessen Resultate aber fast in allen Punkten verschieden sind von denen des Vf's. Eigentlich sollte man erwarten, dass die hier beschriebene Säure mit derjenigen aus normalem Heptan identisch sei; der geringe Unterschied zwischen den Siedepunkten hat vielleicht seinen Grund in nicht völliger Reinheit von Sch's. Säure oder in einer verschiedenen Bestimmungsmethode. Zu einer vergleichenden Untersuchung der aus Ricinusöl angeblich darstellbaren Oenanthylsäure fehlt dem Vf. vorläufig die Gelegenheit, und es bleibt

also eine offene Frage, ob diese Säure verschieden ist von der hier beschriebenen Heptylsäure. (Ber. Chem. Ges. 5. 786.)

Fr. Pfankuch, Ueber *Methintricarbonsäure*. Um aus Cyanoform (s. u.) Methintricarbonsäure darzustellen, behandelt man dasselbe entweder mit Natronlauge, u. sofort tritt Ammoniakentwickelung ein, oder am besten mit Salzsäure, und zwar geschieht die Erhitzung im Wasserbade mit aufsteigendem Liebig'schen Kühler. Hat sich die Reaction vollzogen, so wird im ersteren Falle nach voraufgehender Zersetzung mittels Schwefelsäure die neu gebildete Säure mit Aether ausgezogen, sie bleibt, wenn derselbe verdunstet, in Gestalt kleiner, noch etwas gelb gefärbter Krystallnadeln zurück. Die vollständige Reinigung geschieht durch Behandeln mit Thierkohle, Umkrystallisiren aus Aether und schliessliches Stehenlassen über Schwefelsäure. Der Analyse unterworfen gab die Säure die von der Formel ƟH(ƟOƟH)_3 geforderten Zahlen. Die Methintricarbonsäure besitzt, wie vorauszusehen war, sehr saure Eigenschaften und verbindet sich mit den stärksten Basen zu schön krystallisirenden Salzen. Wird z. B. ihre nicht zu verdünnte wässrige Lösung mit Natronlauge versetzt, so fällt das neutrale Natronsalz sofort in Blättchen von wundervollstem Glanze aus. Ausser dem Natronsalze wurde dargestellt das in Wasser fast unlösliche fein krystallinische Barytsalz und das, wie es aus methintricarbonsaurem Natron und salpetersaurem Silber erhalten wurde, keine krystallinische Beschaffenheit zeigende Silbersalz. (Journ. pr. Chem. [N. F.] 6. 102.)

Fr. Pfankuch hat durch Einwirkung von Rhodanblei auf essigsaures Blei neben Acetonitril und Divinyl Akrylsäure erhalten. (Vergl. die analoge Reaction zwischen benzoësaurem Baryt und Rhodanbarium S. 759). (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 6. 116.)

Fr. Pfankuch, Ueber *Cyanoform* und *Sulphoform*. Wenn man unter Hinzuziehung von Alkohol Jodoform auf Cyanquecksilber einwirken lässt, so findet, sobald die Temperatur von 120° längere Zeit beim Erhitzen innegehalten wird, vollständige Umsetzung statt und man erhält eine Verbindung, welche ein Doppelsalz von Cyanoform mit Jodquecksilber $[\text{ƟH(ƟN)}_3](\text{HgJ}_2)_3$ zu sein scheint. Mit Wasser zersetzt sich dasselbe sofort unter Abscheidung von rothem Quecksilberjodid. In Alkohol sowie in Aether ist es leicht löslich. Durch anhaltendes Behandeln mit Schwefelammonium gewinnt man aus ihm neben Schwefelquecksilber eine dem Quecksilberjodid-Cyanoform ganz entsprechend zusammengesetzte Ammoniumjodverbindung, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwieriger löslich ist und in kleinen, leicht zerfliesslichen Würfeln krystallisirt. Die vollständige Analogie ihrer Zusammensetzung mit der der obengenannten Quecksilberverbindung, welche in der Formel $\text{ƟH(ƟN)}_3(\text{H}_4\text{NJ})_3$ ihren symbolischen Ausdruck findet, wurde durch die Analyse genügend bewiesen. Auch mit anderen Jodiden bildet das Cyanoform Doppelsalze, welche meist gut krystallisiren. Aus den beschriebenen beiden Verbindungen reines Cyanoform darzustellen, gelang wegen der Schwierigkeit, mit welcher das Jod, dem es hartnäckig zurückhaltenden Cyanoform vollständig zu entreissen ist, nicht leicht. Durch Anwendung einiger Kunstgriffe vermochte Vf. indess grössere Mengen freies Cyanoform darzustellen. Dasselbe ist in Alkohol und Chloroform leicht löslich; beim raschen Verdunsten des letzteren bleibt es als feste, keine krystallinische Structur zeigende, gelblichweisse Masse, beim langsamen Verdunsten hingegen in Gestalt kleiner Nadeln zurück. Sein Geruch ist charakteristisch, liegt aber mindestens auf der Grenze des Angenehmen. Aether nimmt wenig von Cyanoform in Lösung. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche mit der Formel ƟH(ƟN)_3 genau übereinstimmten. — Unter analogen Bedingungen wie das Cyanoform entsteht auch das *Sulphoform*. Wenn man nämlich zu alkoholischer Schwefelkaliumlösung Chloroform giebt, so tritt oft mit explosionsartiger Heftigkeit Umsetzung ein, und nach Wegnahme des Chlorkaliums durch wiederholte Behandlung der Masse mit absolutem Alkohol gewinnt man eine aus Alkohol in langen Prismen krystallisirende Verbindung, welche als Doppelsalz von Schwefelkalium und Sulphoform aufzufassen ist. In wie weit die aus demselben sich nicht leicht, ohne dass ihr Gleichgewicht gestört wird, abscheidende Säure in ihren Eigenschaften mit dem Körper übereinstimmt, welchen aus Jodoform durch Zusammenschmelzen mit Schwefel zu gewinnen dem Vf. unlängst gelungen ist (C.-Bl. 1871. 546), soll später gezeigt werden. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 6. 97.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

Fr. Pfankuch, Neue *Bildungsweise von Kohlenwasserstoffen* (vergl. eine vorläufige Notiz hierüber C.-Bl. 1871. 547.) Wenn man Phenolkali mit benzoësaurem Kali erhitzt, so entsteht neben kohlensaurem Kali *Diphenyl*, nach: $\text{Ɵ}_6\text{H}_5\text{ƟK} + \text{Ɵ}_6\text{H}_5\text{ƟƟƟK} = (\text{Ɵ}_6\text{H}_5)_2 + \text{ƟƟ}_3\text{K}_2$. Zu dieser Reaction kann man sich an Stelle des aus Kalium und Phenol bereiteten Phenylates der durch Zusammenschmelzen von Kalihydrat und Phenol gewonnenen Verbindung bedienen. Wendet man an Stelle des benzoësauren Kalis essigsaures Kali an, so entsteht Toluol. — Ferner wird durch Erhitzen von Aethyloxydnatron mit benzoësaurem Kali als Hauptproduct *Aethylbenzol*, $(\text{Ɵ}_6\text{H}_5)(\text{Ɵ}_2\text{H}_5)$, vom Siedep. 134°, sowie aus valerians. Kali und Phenolkali *Isobutylbenzol* (Siedep. 160°) erhalten. Nachdem Vf. hierdurch die

Allgemeinheit dieser Reaction für die einbasischen Säuren und Alkohole, resp. Phenole festgestellt hatte, versuchte er, ob der Process in der nämlichen Weise verlaufe, wenn ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Haloide oder durch die Nitrogruppe vertreten seien. Die aus Benzoësäure, chlorsaurem Kali und Salzsäure erhaltene Monochlorbenzoësäure wurde an Kalk gebunden; das weniger elektropositive Calcium wirkt voraussichtlich weniger leicht auf den Zerfall des Complexes C_6H_4Cl hin. Es gab aber monochlorbenzoësaurer Kalk mit Phenolkali erhitzt wirklich *Monochlordiphenyl*, $(C_6H_5)(C_6H_4Cl)$, vom Schmelzp. 89°. Ebenso wurde auch von der aus Benzoësäure, Salpeter u Schwefelsäure dargestellten Nitrobenzoësäure das Kalksalz mit Phenolkali erhitzt und *Mononitrodiphenyl* gewonnen. Dasselbe schmilzt bei 86° und ist wie in Alkohol so auch in Aether leicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung mit Wasser ausgefällt, bildet es meist die auch dem Diphenyl eigenthümlichen Blättchen. Wird das Lösungsmittel hingegen langsam verdunstet, so gewinnt man den neuen Körper in langen Prismen von weisser, auch am Lichte nicht in Gelb übergehender Farbe. Sein Geruch ist ein intensiver, aber durchaus angenehmer. Vf. wird aus den anderen substituirten Benzoësäuren in gleicher Weise die entsprechenden substituirten Diphenyle darstellen, sie mit einander vergleichen und über weitere Versuche berichten, welche er mit dem Mononitrodiphenyl bereits unternommen habe. Um festzustellen, ob das Haloid, auch wenn es im Alkoholate oder Phenylate den Wasserstoff vertritt, dem Kohlenwasserstoffcomplexe (C_6H_5) verbleibe, band Vf. Tribromphenol an Kali und unterwarf die gewonnene Verbindung mit essigsaurem Kali der trocknen Destillation. Das in ziemlich beträchtlicher Menge übergehende Hauptproduct erwies sich als *Tribromtoluol* u. stimmte das Resultat der Analyse mit den von der Formel $(C_6H_2Br_3)CH_3$ geforderten Zahlen genau überein. Das Tribromtoluol ist ein in reinem Zustande weisser, in kleinen Nadeln krystallisirender Körper. Heisser Alkohol nimmt ihn leicht, Aether wenig in Lösung. Sein Schmelzpunkt liegt bei 150°. Es wird sich daraus mit Leichtigkeit die Tribrombenzoësäure darstellen lassen. Auch die zweibasischen Säuren wurden auf ihr Verhalten zunächst gegen Phenolkali untersucht. Oxalsaures Salz und Phenolkali gaben Diphenyl nach

$$(C_6H_5OK)_2 + \begin{Bmatrix} COOK \\ COOK \end{Bmatrix} 2 = (C_6H_5)_2 + 2\,CO_3K_2.$$

Durch Erhitzen von bernsteinsaurem Salze und Phenolkali wurde kein Diphenyl, sondern nur Toluol als Hauptproduct erhalten. Daneben entstand noch ein in feinen Nadeln krystallisirender, angenehm riechender Körper, dessen Natur Vf. noch festzustellen gedenkt. (Journ. pr. Chem. [N. F.] 6. 103.)

A. Ladenburg, Ueber die *Pentachlorbenzole*. Bekanntlich haben die Versuche von Jungfleisch und Otto die Existenz zweier Pentachlorbenzole dargethan, was mit der Gleichwerthigkeit der H-Atome im Benzol und der darauf gegründeten Theorie Kekulé's im Widerspruche steht. Nichts destoweniger hat diese allgemeine Anerkennung gefunden und selbst diejenigen, welche neben Kekulé über die Constitution aromatischer Verbindungen Material zu liefern bemüht waren, haben fast durchgängig die oben erwähnte Thatsache einfach ignorirt, so dass Niemand bis jetzt versucht hat, dieselbe einer eingehenden Kritik zu unterwerfen. Vf. hat sich schon lange Zeit mit diesem Gegenstande beschäftigt und theilt in dieser kurzen Notiz Versuche mit, aus denen folgt, dass bei Einwirkung von feuchtem Chlor auf Monochlorbenzol im Sonnenlichte nur ein Pentachlorbenzol entsteht. Daraus schliessen zu wollen, dass das andere nicht existirt, wäre voreilig. In Erwägung aber 1. dass die Angaben von Jungfleisch und Otto, der beiden einzigen Chemiker, welche sich bisher mit diesem Gegenstande beschäftigt haben, nicht ganz übereinstimmend und bei der Schwierigkeit des Gegenstandes kaum zureichend sind; 2. dass nach Jungfleisch das in Frage stehende Pentachlorbenzol einen zwischen 175 u. 198° schwankenden Schmelzpunkt hat; 3. dass bei der Einwirkung von feuchtem Chlor gerade diese eine Verbindung nicht entsteht, während die anderen durch trocknes Chlor gebildeten auch hier auftreten; 4. dass Kekulé's Theorie, welche den Thatsachen in so umfassender Weise Rechnung trägt, die Existenz dieses zweiten Pentachlorbenzols nicht zu erklären vermag; — glaubt Vf. an der Existenz dieses Körpers zweifeln zu sollen und ist der Ansicht, dass diejenigen, welche weiter die Annahme zweier Pentachlorbenzole aufrecht erhalten wollen, diese durch neue und entscheidende Versuche nachweisen müssen. (Ber. Chem. Ges. 5. 789.)

Th. Zincke u. **Fr. Sintenis**, Ueber *Dinitrobrombenzol und Phenylendiamin*. Vor Kurzem haben Walker und Zincke (C.-Bl. 1872. 312) gezeigt, dass die beiden beim Nitriren des Brombenzols entstehenden Nitrobrombenzole bei weiterer Nitrirung ein und dasselbe Dinitrobrombenzol von 72° Schmelzp. liefern. Aus diesen Thatsachen lässt sich, wenn man für die beiden Nitrobrombenzole in Betreff der Stellungen von einer bestimmten Voraussetzung ausgeht, ein Schluss auf die Stellung des Broms und der beiden Nitrogruppen in der Dinitroverbindung ziehen. Nimmt man für das bei 125° schmelzende Nitrobrombenzol die Stellung 1.2, für das andere bei 37—38° schmelzende die Stellung 1.3 an, wie es den meisten der jetzt bekannten Thatsachen zufolge geschieht, so sind für das Dinitrobrombenzol nur zwei Stellungen möglich. Dasselbe muss entweder der Stellung 1.2.3., oder der

Stellung 1.3.6 entsprechen, wobei vorausgesetzt wird, dass 1.2=1.6 ist und dass das Brom den Platz 1 einnimmt. Andere Fälle sind bei der gegebenen Voraussetzung nicht möglich. Um eine Entscheidung zwischen diesen beiden Alternativen auf experimentellem Wege zu treffen, musste es genügen, das Dinitrobrombenzol auf ein Diderivat des Benzols zurückzuführen, über dessen Stellung man schon zu einer bestimmten Ansicht gekommen ist. Am nächsten lag es, das Dinitrobrombenzol durch Austausch des Broms gegen Wasserstoff in ein Dinitrobenzol überzuführen, oder es durch Reduction der beiden Nitrogruppen zu Amidogruppen und Ersetzen des Broms durch Wasserstoff in ein Phenylendiamin umzuwandeln. Dieser letztere Weg schien den Vff. vor der Hand der interessanteste zu sein; er musste auch einige Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution der Phenylendiamine, welche in der letzten Zeit wieder der Gegenstand von Discussionen geworden sind, liefern. Die Bildung des Griess'schen Phenylendiamins würde z. B. zu dem Schlusse berechtigt haben, dass demselben nicht die Stellung 1.3 zukommen könne. Die erwähnte Ueberführung des Dinitrobrombenzols in Phenylendiamin gelingt nun leichter, als man es a priori erwarten kann. Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure werden nicht allein die beiden Nitrogruppen amidirt, es wird auch zugleich das Brom durch Wasserstoff ersetzt und man erhält beim Eindampfen der zinnhaltigen Lauge direct das Zinndoppelsalz eines Phenylendiamins und zwar des aus Dinitrobrombenzel dargestellten *Paraphenylendiamins.* Merkwürdigerweise haben die Vff. bei verschiedenen Darstellungen immer ein Zinnchloriddoppelsalz erhalten, niemals ein Zinnchlorürsalz. — Das *salzsaure Phenylendiamin-Zinnchlorid*, $C_6H_4(NH_2)_2 2HCl + SnCl_4$ scheidet sich beim Eindampfen des Rohproductes in kleinen Krystallen aus, die durch Auswaschen mit Salzs. von der Mutterlauge befreit werden. Löst man die Krystallmasse in Wasser, fügt conc. Salzsäure zu und lässt ruhig stehen, so scheidet sich das Salz in gut ausgebildeten, gelblichen, glänzenden Prismen ab. Es ist in Wasser löslicher wie das Zinnchlorürdoppelsalz. Aus dem Zinnsalze wurde zunächst das salzsaure Salz dargestellt und durch wiederholtes Lösen in wenig Wasser und Ausfällen mit conc. Salzsäure gereinigt. — Das *salzsaure Paraphenylendiamin*, $C_6H_4(NH_2)_2,2HCl$ krystallisirte beim Verdunsten der wässrigen Lösung in compacten concentrisch gehäuften Krystallen, die Lösung färbt sich jedoch während des Verdunstens sehr dunkel; Salzsäure fällt das Salz in Gestalt feiner weisser Nadeln. Mit Zinnchlorür (Zinn- und Salzsäure) erwärmt, entsteht das bekannte Doppelsalz des Paraphenylendiamins, welches in langen seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Das Platindoppelsalz bildet glänzende Nadeln. — Um die *freie Base* aus dem salzsauren Salze abzuscheiden, wurde dasselbe in wenig Wasser gelöst, mit der hinreichenden Menge kohlensauren Kalis versetzt und die klare Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess beim Verdunsten die Base in Gestalt eines dicken. braun gefärbten Syrups; sie wurde durch wiederholte Destillation gereinigt und besass alsdann alle Eigenschaften des Paraphenylendiamins. Sie blieb nach der Destillation lange flüssig und wurde an der Luft rasch braun; war sie aber einmal erstarrt, so wurde sie nach dem Schmelzen und selbst nach dem Destilliren wieder rasch fest. Der Schmelzpunkt lag zwischen 61—62°, der Siedep. bei 276—277° (Thermometerkugel im Dampf: Barometerstand nahezu normal), also nur einige Grade niedriger, als ihn A. W. Hofmann gefunden (C.-Bl. 1862. 775).

Um jeden Irrthum in Betreff der Identität ihres Phenylendiamins mit dem aus Dinitrobenzol dargestellten auszuschliessen haben, die Vff. letzteres dargestellt und mit ihrem Präparate verglichen. Die aus Dinitrobenzol dargestellte Base schmolz bei 63° und kochte bei 276° unter den oben angegebenen Bedingungen; in ihrem übrigen Verhalten stimmte sie ebenfalls genau mit der ihrigen überein. Ein Zweifel an der Identität beider ist sonach nicht möglich und man muss daher, wenn man dem Paraphenylendiamin resp. dem Dinitrobenzol die Stellung 1.4 zuerkennt, für das bei 72° schmelzende Dinitrobrombenzol die Stellung 1.3.6 (Br an Platz 1) annehmen. Gegen diese Schlussfolgerungen lässt sich, wenn man den Ausgangspunkt der Betrachtungen zugiebt, Nichts einwenden. Allerdings ist es fraglich, ob derselbe der Wahrheit entspricht, ob nicht doch in einem der Nitrobrombenzole die Stellung 1.4 anzunehmen ist. Lässt man dies unentschieden, stellt sich also auf einen ganz allgemeinen Standpunkt, so kommen für die beiden Nitrobrombenzole die folgenden Combinationen in Betracht: 1.2 und 1.3; 1.2 und 1.4; 1.3 und 1.4 (wo 1 immer die Stellung des Br ist). Thatsache ist, dass bei weiterer Nitrirung nur ein einziges Dinitrobrombenzol erhalten wird, welches ein dem Dinitrobenzol entsprechendes Phenylendiamin giebt. Dem Dinitrobrombenzol können seiner Entstehung nach aber nur die folgenden Stellungen zukommen:

	Br.	NO_2	NO_2		Br.	NO_2	NO_2
Aus 1 kann entstehen	1	2	3	oder	1	3	6
	Br.	NO_2	NO_2		Br.	NO_2	NO_2
aus 2 nur	1	2	4	und aus 3 nur	1	3	4.

Die beiden letzteren Modificationen können bei der Reduction kein Phenylendiamin von der Stellung 1.4 liefern; sie sind daher ausgeschlossen, sobald man dem Dinitrobenzol, wie jetzt

allgemein üblich, die Stellung 1.4 giebt, und damit fällt auch die Möglichkeit der Stellung 1.4 für eins der Nitrobrombenzole fort. Ganz unabhängig von allen Ortsbestimmungen ergaben die Versuche der Vff., dass die beiden Nitrogruppen im Dinitrobrombenzol den beiden Nitrogruppen des Dinitrobenzols entsprachen, mit anderen Worten, dass der successive Eintritt der Nitrogruppen in das Brombenzol in derselben Weise erfolgt, wie der Eintritt in das Benzol selbst. Für das Griess'sche Phenylendyamin ist in neuerer Zeit auf Grund von Versuchen von V. Meyer und Wurster (C.-Bl. 1872. 627), sowie von Salkowsky (C.-Bl. 1872. 676) die Stellung 1.2 angenommen worden. Ist dieses thatsächlich der Fall, so wird die Complication noch grösser, denn dann bleibt für das α-Nitrobrombenzol (Schmelzp. 125°) nur die Stellung 1.3 übrig, da es weder das Griess'sche noch das Paraphenylendiamin liefert. V. Meyer u. Wurster, welche die Griess'sche Base aus Nitrobrombenzol darstellten, sind von der Stellung 1.4 für das Dibrombenzol und der Annahme, dass das der $N\Theta_2$-Gruppe zunächst stehende Brom gegen NH_2 ausgetauscht wird, ausgegangen, während Salkowsky, welcher von Nitranissäure ausging, für diese die Stellung 1.4 und für die daraus darstellbare Amidobenzoësäure die Stellung 1.3 (früher 1.2) annimmt. Ob diese Annahmen auf sicherer Grundlage beruhen, können die Vff. hier nicht entscheiden, jedenfalls müssen die vielen Widersprüche, welche noch zu lösen sind, einigermassen zur Vorsicht mahnen. Den Vffn. scheint es wahrscheinlich, dass das Griess'sche Phenylendiamin dem Metanitranilin, also auch dem γ-Nitrobrombenzol (37—38° Schmelzp.), für welches oben die Stellung 1.3 angenommen wurde, entspricht. (Ber. Chem. Ges. **5**. 791.)

William H. Doer, Ueber einige *Abkömmlinge des Diphenylmethans.* Das Diphenylmethan, welches als Material für die folgende Untersuchung diente, wurde nach Zincke's Methode (C.-Bl. 1871. 371) durch Einwirkung von fein vertheiltem Zink auf ein Gemisch von Benzylchlorid und Benzol bei Siedehitze dargestellt. Es stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, nach Orangen riechende krystallinische Masse dar, welche bei 26° zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit schmilzt. Als hauptsächliches Nebenproduct wurde ein noch nicht näher untersuchter farbloser Kohlenwasserstoff gewonnen, welcher aus Alkohol in kleinen glänzenden Prismen krystallisirte und bei 83,5° schmolz. An Derivaten wurden folgende dargestellt: *Dinitro-Diphenylmethan*, $\Theta_{13}H_{10}(N\Theta_2)_2$, *Isodinitro-Diphenylmethan*, $\Theta_{13}H_{10}(N\Theta_2)_2$, *Tetranitro-Diphenylmethan.* $\Theta_{13}H_8(N\Theta_2)_4$, *Diamido-Diphenylmethan*, $\Theta_{13}H_{10}(NH_2)_2$, *Diphenylmethan-Disulphosäure*, die *freie Disulphosäure*, $\Theta_{13}H_{10}(S\Theta_3H)_2$.

Zincke (C.-Bl. 1872. 452) hatte bei der Oxydation des Diphenylmethans Benzophenon erhalten; es war also anzunehmen, dass durch Oxydation der beiden Dinitro-Diphenylamine zwei isomere Dinitro-Benzophenone entstehen würden. Der Versuch hat diese Annahme auch bestätigt; von den beiden resultirenden Dinitro-Benzophenonen ist das eine identisch mit einem bereits bekannten, während das andere neu ist. *Dinitro-Benzophenon*, $\Theta_{13}H_8(N\Theta_2)_2\Theta$, bildet sich beim längeren Kochen von Dinitro-Diphenylmethan mit einem ziemlich concentrirten Chromsäure-Oxydationsgemische. Es entsteht auch beim directen Nitriren von Benzophenon in der Kälte und ist identisch mit Linnemann's (C.-Bl. 1865. 465) Dinitro-Benzophenon, welches er durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf *Benzhydrol* gewonnen hatte. Es krystallisirt aus Aether-Alkohol in kleinen glänzenden, farblosen Nadeln, welche bei 129,5° schmelzen. — *Isodinitro-Benzophenon*, $\Theta_{13}H_8(N\Theta_2)_2\Theta$ ist das Oxydationsproduct des Isodinitro-Diphenylmethans und lässt sich nicht direct aus Benzophenon darstellen. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig und krystallisirt aus Alkohol in kurzen, glänzenden, strohgelben Nadeln, welche bei 118° schmelzen. Beim längeren Stehen scheidet die alkoholische Lösung kleine honiggelbe Prismen aus, welche jedoch mit den Nadeln identisch sind. Löst man sie nämlich wieder in Alkohol, so krystallisiren zuerst wieder Nadeln aus, und erst nach einigem Stehen erscheinen wieder die Prismen. — *Diamido-Benzophenon*, durch Reduction des Dinitro-Benzophenons entstanden, ist identisch mit dem Flavin von Laurent und Chancel (Journ. prakt. Chem. **46**. 509). Es ist unlöslich in Wasser und krystallisirt in langen, hellgelben Nadeln, welche den auffallend hohen Siedep. 165° haben. — Das Isodinitro-Benzophenon giebt kein analysirbares Amidoproduct. (Ber. Chem. Ges. **5**. 795.)

Mich. Seytzeff, Ueber die Einwirkung des *vom Palladium absorbirten Wasserstoffes auf einige organische Verbindungen.* Den auf S. 19 d. Jahrg. gemachten Angaben ist noch Folgendes hinzuzufügen. *Nitrophenol* wird in Amidophenol und *Nitrocarbol* in Methylamin verwandelt. (J. prakt. Chem. [N. F.] **6**. 128.)

A. Faust u. H. Müller, Ueber *(Meta?) Chlorphenol und dessen Nitroderivate.* Das Auftreten zweier isomerer Nitro- und Sulpho-Phenole beim Einwirken von Salpetersäure bez. Schwefels. auf Phenol machte es in hohem Grade wahrscheinlich, dass auch bei der Einwirkung von Chlor auf Phenol zwei isomere Monochlorphenole aufreten. Es ist den Vff. auch gelungen, das zweite Monochlorphenol unter den Producten der Einwirkung von Chlor und Phenol zu finden. 500 Grm. krystallisirtes, farbloses Phenol wurden geschmolzen, und, ohne Abkühlung, so lange trockenes Chlor hineingeleitet, bis das Gewicht des Phenols um 200 Grm. zugenommen hatte; es sind dies einige Grm. Chlor mehr, als zur Bildung von Monochlorphenol erforderlich ist. Darauf wurde die rothe Flüssigkeit destillirt; sie siedete

zwischen 175—220°. Der zwischen 175—200° siedende Theil wurde für sich aufgefangen und wiederholt bis zu einem festen Siedepunkte fractionirt. Dieser lag bei 175,5—177° und das Product war das gesuchte Monochlorphenol. Dieses *Monochlorphenol* ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, die selbst bei — 15° nicht fest wird und bei 175,5—177°, also 5 Grade niedriger als seine Muttersubstanz, siedet; es besitzt den eigenthümlichen unangenehmen und anhaftenden Geruch der gechlorten Phenole im Allgemeinen. Es ist identisch mit demjenigen, welches Schmitt (C.-Bl. 1869. 210) durch Destillation des Platindoppelsalzes des salzsauren Diazophenols (aus flüchtigem Nitrophenol) in kleiner Menge erhalten, aber nicht weiter untersucht hat. Die Vff. haben diesen Versuch von Schmitt wiederholt, und können seine Abgaben im Allgemeinen bestätigen. Das erhaltene Rohproduct siedete zwischen 175—195°; es ist also kein einheitlicher Körper. Doch gelingt es nach einigen fractionirten Destillationen leicht den zwischen 175—177° siedendeu Theil zu isoliren. Die Vff. haben auch die Nitroproducte dieses Chlorphenols und des, durch Einleiten von Chlor in Phenol erhaltenen, Chlorphenols untersucht und beide identisch gefunden. Dieses neue Chlorphenol enthält also das Chlor an der Stelle, an welcher im flüchtigen Nitrophenol die Nitrogruppe steht. Man nimmt an, dass diese Stellung die Meta-Stellung sei, wofür einige Thatsachen sprechen; die Vff. sind jetzt damit beschäftigt, die Kalischmelze ihres Chlorphenols hierauf zu untersuchen. Mit verdünnter Salpetersäuré bildet dies Chlorphenol zwei *isomere Mononitrochlorphenole*. Das eine ist bis jetzt noch unbekannt gewesen, das andere ist identisch mit dem Orthonitrochlorphenol. Die Vff. werden das erste als Chlornitrophenol und das zweite als Chlororthonitrophenol beschreiben.

Das *Chlornitrophenol*, $\Theta_6H_4[N\Theta_2]Cl\Theta$, scheidet sich aus seiner heissen wässrigen Lösung theils als Oel, theils in gelben weichen und feinen Nadeln ab. Es hat einen starken safranartigen Geruch, ist sehr flüchtig mit Wasserdämpfen und schmilzt bei 70°. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform in schlecht ausgebildeten gelben, platten Nadeln. Dargestellt wurden das Kalium-, Calcium-, Barium- und Silbersalz.

Chlororthonitrophenol, $\Theta_6H_4(N\Theta_2)Cl\Theta$, scheidet sich aus seiner Lösung in heissem Wasser theils als allmälig erstarrendes Oel, theils in milchweissen, seideglänzenden Nadeln ab. Es ist etwas flüchtig mit Wasserdämpfen. Schmilzt bei 110—111°. Es ist identisch mit dem zuerst von Faust (C.-Bl. 1871. 774) aus dem bei 111° schmelzenden Chlordinitrophenol, durch Herausnahme einer Nitrogruppe, erhaltenen β-Chlornitrophenol. Später erhielt es auch Armstrong (C.-Bl. 1852. 290) durch Einführen von 1 Atom Chlor in Orthonitrophenol Die Vff. bestätigen diese Angabe von Armstrong. Dargestellt wurden das Barium- und Calciumsalz.

Durch Eintragen ihres Chlorphenols in Salpetersäure von 1,36 sp. Gew. erhielten die Vff. nur ein Chlordinitrophenol. Es krystallisirt aus Chloroform in irregulären sechsseitigen Tafeln, die bei 111° schmelzen und ist identisch mit dem zuerst von Faust u. Saame (C.-Bl. 1870. 329) beschriebenen β-Chlordinitrophenol. Darauf erhielt dieses Chlordinitrophenol Faust (C.-Bl. 1871. 774) wieder 1. durch Einführen von Chlor in Dinitrophenol von 114° Schmelzpunkt; 2. durch Reduction der Pikrins. zu Amidodinitrophenol, Verwandeln dieses in die Diazoverbindung und Zersetzen durch Kochen mit Salzsäure und 3. durch Einleiten von Chlor in ein Gemenge von Para- und Meta-Sulphophenol und späteres Nitriren. Später stellte Armstrong (a. a. O.) dieses Chlordinitrophenol dar ,1. durch Einführen von Chlor in Dinitrophenol von 114° Schmelzp. bei Gegenwart von Antimonpentachlorid, 2. durch Nitriren von Dichlorphenolparasulphosäure, 3. durch weiteres vorsichtiges Nitriren von Orthonitrodichlorphenol, Schmelzp. 125°, und 4. durch Nitriren von Orthonitrochlorphenol. Dargestellt wurde das Bariumsalz. (Ber. Chem. Ges. 5. 777.)

Fr. Pfankuch, Ueber *Benzakrylsäure*. Als Vf. bezoësauren Baryt und Rhodanbarium mit einander erhitzte, erhielt er ein Destillat, welches zum Theil bereits in der Vorlage erstarrte, das ausserdem sehr stark nach Cyan roch und keinen Schwefel enthielt. Es sei hervorgehoben, dass bei allen Versuchen ein Ueberschuss von der Rhodanverbindung genommen wurde. Bei eingehender Untersuchung erwies sich das Uebergegangene als ein Gemenge von wesentlich drei Körpern, von Benzonitril, Tolan und fremdem Cyankohlenwasserstoff. Der letztere aber war wiederum ein Gemenge von einem flüssigen und festen Körper, die von einander zu trennen ebenso schwierig erschien, wie das von ihnen eingeschlossen gehaltene Tolan abzuscheiden. Mittels Alkohol und Aether, in welchem das Tolan leichter als namentlich die feste Cyanverbindung löslich ist, gelingt die Trennung nur theilweise. Als man das Benzonitril abdestilliren und durch fractionirte Destillation das flüssige Cyanid zu fassen suchen wollte, blieb das Thermometer nirgends constant, und wie der immer von Neuem auftretende Geruch nach Cyan und Blausäure andeutete, trat in der Hitze Zersetzung ein. Im Destillationsrückstande konnte man dann, wenn er erkaltet war, deutlich die zweierlei Krystallisationen von Tolan und der Cyanverbindung mittels des Mikroskopes wie schon mit blossen Augen erkennen.. Das flüssige nach dem Benzonitril übergegangene Product wurde, da Verbrennungen constante Zahlen nicht gaben, zur Erkenntniss seiner Constitution mit Kalilauge längere Zeit behandelt. Es trat beträchtliche Ammoniakentwickelung ein und nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure zog

Aether einen Körper aus, welcher beim Verdunsten des Lösungsmittels in kleinen aber ungemein glänzenden Krystallnadeln anschoss. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurde er der Analyse unterworfen und gab Zahlen, welche es unzweifelhaft erscheinen lassen, dass die gebildete Säure entstanden ist aus dem Cyanür, welches zur Benzoësäure in demselben Verhältnisse steht wie das Vinylcyanür zur Essigsäure, und dass ihre Constitution in folgender Formel ihren symbolischen Ausdruck findet: C_6H_5CCOOH. Die neue Säure, welche Vf. Benzakrylsäure nennt, besitzt weit stärkere saure Eigenschaften als die Benzoësäure, ist aber weniger beständig und sublimationsfähig. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 101°.

Eine Säure, welche aus dem festen tolanhaltigen Cyanproducte mittels Kalilauge erhalten wurde (hierbei blieb das Tolan unverändert zurück), hat er bis dahin noch nicht vollständig reinigen können. In ihren Eigenschaften scheint sie aber im Wesentlichen mit einer Säure übereinzustimmen, welche durch Zersetzung eines mittels Einleiten von Cyangas in alkoholisches Tolan gewonnenen Cyanproductes entstand. Das Cyan wird von der Lösung in Menge aufgenommen, ohne dass eine Veränderung einzutreten scheint. Erst allmälig beim Stehenlassen und vollends nach 24 Stunden färbt sich die Lösung braunroth und wirre Krystallnadeln scheiden sich aus. Sie scheinen wesentlich dasselbe Cyanproduct vorzustellen, welches aus benzoësaurem und Rhodansalz gewonnen wurde, doch erschwert auch hier das nicht sehr verschiedene Verhalten des Tolans zu Lösungsmitteln die vollständige Isolirung. Durch Ueberleiten von Tolan über erhitztes Cyanquecksilber oder Cyansilber scheinen, wie ein vorläufiger Versuch ergeben hat, die beiden Cyankohlenwasserstoffe — sowohl der flüssige als der feste — zu entstehen: C_7H_5CN und wahrscheinlich $C_{14}H_{10}(CN)_2$.

Fr. Pfankuch, *Neue Wirkungen des Schwefels.* Durch Erhitzen von benzoësaurem Kali und Schwefel entsteht neben Benzol und Benzophenol ein Kohlenwasserstoff, welcher sich, nachdem er vollständig von Schwefel befreit war, als *Tolan* erwies. Reichlicher wird die Ausbeute, wenn man anstatt des Kalisalzes benzoësauren Baryt anwendet (vgl. eine kurze Notiz hierüber C.-Bl. 1871. 547.) Das Product der Reaction bestand bei genügend vorhandenem Schwefel aus Tolan, Tolansulphid und mechanisch eingeschlossenem Schwefel. Zur Gewinnung und Reindarstellung des Tolans konnte man verschiedene Wege einschlagen. Zuerst wurde mit Aether aufgenommen, welcher schon den grössten Theil des blos eingeschlossenen Schwefels ungelöst zurücklässt, dann die ätherische Lösung unter Druck im zugeschmolzenen Rohre mit Kupferdrehspänen erhitzt und schliesslich über galvanisch niedergeschlagenem Bleie destillirt und so die letzten Spuren des schwer sich ganz entfernen lassenden Schwefels weggeschafft. Bei seinen letzten Versuchen gab Vf. einer anderen Reinigungsmethode den Vorzug. Aus fein zerriebenem Kupferoxyde wurde bei nicht zu starker Hitze mittels Wasserstoff metallisches Kupfer dargestellt. Dasselbe, mit dem festen Destillationsproducte verrieben, bleibt anscheinend unverändert. Plötzlich erwärmt sich die Masse, oft so heftig, dass Verlust an Tolan erfolgt, in wenigen Augenblicken ist die Reaction beendigt, das Product unter Bildung von Schwefelkupfer entschwefelt. Man bringt am Besten von vornherein das mit Kupfer verriebene Gemenge in ein Kölbchen, welches man mit einem aufrecht stehenden Kühler verbindet. Nach dem Erkalten giebt man zur vollständigen Umsetzung etwas Aether zu und erhitzt im Wasserbade. Es bilden sich bei dieser Procedur geringe Mengen von Tolankupfer, welche sich mit hellgrüner Farbe in Aether und Alkohol lösen und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung zersetzt werden. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt annähernd reines Tolan. Zur Wegnahme der Spuren flüssiger Producte, welche meist eine gelbliche Färbung der im vollkommen reinen Zustande schneeweissen Massen bedingen, nimmt man zu wiederholten Malen mit Alkohol auf, lässt krystallisiren, presst die Krystalle ab, trocknet über Schwefels. und gewinnt so reines Tolan vom Schmelzp. 60°. Bei richtig geleiteter Operation betrug die Ausbeute mindestens 90 p. c. der berechneten Menge und dürfte sich deshalb diese Methode mit grossem Vortheile zur Darstellung des interessanten Körpers anwenden lassen. Ihren symbolischen Ausdruck findet dieselbe in der Gleichung: $(C_6H_5COO)_2Ba + S = (C_6H_5C)_2 + SO_4Ba$.

Durch Behandlung von essigsaurem Baryt mit Schwefel erhielt man als Destillationsproduct in den gut gekühlten Vorlagen ein Oel von widerlich scharfem Geruche. Stehen gelassen erstarrte es zum grossen Theil, und man konnte unter dem Mikroskope deutlich die rhombischen Krystalle des Schwefels von den sie einschliessenden feinen Nadeln der Schwefelverbindung des *Kohlenwasserstoffes* C_4H_6 unterscheiden. Beträchtlich war die Ausbeute leider nicht. Vf. trennte zur Weiterverarbeitung Krystalle und Oel von mitentstandenem Aceton durch Wasser, und entschwefelte dann die Masse in zugeschmolzenen Röhren mittels fein zertheilten Bleies oder Kupfers. Nach dem Erhitzen im Oelbade auf ungefähr 100° wurden die Röhren in Kältemischung gestellt, geöffnet und darauf allmälig erwärmt. Es ging bei 20° der grösste Theil des Endproductes über, welcher der Analyse unterworfen Zahlen ergab, die genau mit den von der Formel $(C_2H_3)_2$ geforderten übereinstimmten. Vollkommen rein stellt der Kohlenwasserstoff ein leichtes Oel dar, welches durch einen ungemein scharfen lange anhaftenden, aber nicht unangenehmen Geruch ausgezeichnet ist.

Ob das bereits bekannte Crotonylen identisch oder isomer mit der auf diesem Wege gewonnenen Verbindung ist, welche den Namen *Divinyl* nicht mit Unrecht tragen dürfte, werden weitere Versuche ergeben. Zunächst beabsichtigt Vf., das Divinyl unmittelbar mit Cyan zu verbinden. Vorläufige Versuche geben Hoffnung, dass es gelinge. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **6**. 110.)

7. Analytische Chemie.

Heriot u. **Biggs**, Ueber eine einfache Modification der *Mohr'schen Bürette.* Das Kautschukrohr nebst Quetschhahn und Ausflussspitze wird von dem unteren Ende der Bürette entfernt, die Ausflussöffnung entsprechend verengert, das obere Ende mit einem durchbohrten Korke verschlossen, in welchem ein umgebogenes Glasrohr steckt und dies wird mit einem langen Kautschukschlauch verbunden, dessen Ende durch einen Quetschhahn geschlossen werden kann. Die Bürette wird durch Saugen gefüllt und die Flüssigkeit durch Oeffnen des Quetschhahnes ausströmen gelassen. (Chem. N. **26**. 189.)

Rich. Apjohn, Nachweisung und Bestimmung von *Vanad und Titan in Basalten.* Um Vanad nachzuweisen werden 8 Grm. des Gesteines mit dem vierfachen Gewichte kohlens. Natron geschmolzen. Die geschmolzene Masse wird mit etwas Salpeter gemischt, von Neuem erhitzt, nach der Abkühlung mit Wasser aufgenommen, die wässrige Lösung mit kohlens. Ammoniak gekocht, filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure eingedampft und Schwefelwasserstoff hineingeleitet. Die von dem hierdurch entstehenden Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird sodann mit dem gleichen Volumen starker Ammoniakflüssigkeit gemischt und abermals Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet, bis alles freie Ammoniak gesättigt ist. Wenn die Lösung hierbei eine schön weinrothe Färbung annimmt, so deutet dies die Gegenwart von Vanad an. Die rothe Flüssigkeit wird dann filtrirt und mit Salzs. gesättigt. Der Niederschlag, welcher hierbei entsteht, besteht aus Schwefel und Schwefelvanad; man trocknet und glüht ihn und schmilzt den Rückstand mit etwas Salpeter. Das hierbei entstehende vanadinsaure Kali wird durch sein charakteristisches Verhalten vor dem Löthrohre erkannt. — Um Titan zu entdecken, werden 12 Grm. des fein gepulverten Minerales mit dem sechsfachen Gewichte sauren schwefligsauren Kalis geschmolzen, bis der grösste Theil der freien Schwefelsäure ausgetrieben ist. Die abgekühlte Masse wird fein zerrieben, mit kaltem Wasser erschöpft und die wässrige Lösung in sehr verdünntem Zustande mit schwefligsaurem Natron gekocht. Sobald die Fällung vollendet ist, lässt man abkühlen und fügt noch etwas schweflige Säure hinzu, um eine geringe Menge von Eisen oder Aluminium, welche mit gefällt sein können, wieder zu lösen. Der Niederschlag von Titansäure wird in bekannter Weise in Kalium-Titanfluorid verwandelt, auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und gewogen. Zur Controle löst man das Titanfluorid in heissem Wasser, fällt die Titansäure durch Ammoniak, glüht und wägt. Nach dieser Methode hat Vf. in drei verschiedenen Basalten 1,58, 0,70 und 0,91 Titansäure gefunden. (Chem. N. **26**. 183.)

Rob. Sachsse, Ueber eine Methode zur *quantitativen Bestimmung des Asparagins.* Diese Methode beruht auf der bekannten Thatsache, dass Asparagin bei längerem Kochen mit Salzsäure in Ammoniak und Asparaginsäure zerlegt und dass letztere ebenso wie das Asparagin selbst bei gewöhnlicher Temperatur von bromirter Natronlauge nicht angegriffen wird. Wendet man also auf eine mit Salzsäure gekochte Asparaginlösung die Methode von Knop (C.-Bl. 1860. 244) an, so entwickelt sich nur der Stickstoff des entstandenen Ammoniaks. Es entsprechen also 14 Gewichtstheile des frei gewordenen Stickstoffes 132 Gewichtstheilen wasserfreien Asparagins. Die Brauchbarkeit dieser Methode hat Vf. zuvörderst mit reinem wasserfreiem Asparagin nachgewiesen, sodann zeigt er die Anwendbarkeit derselben zur quantitativen Bestimmung von Asparagin in Pflanzentheilen. Eine wässrige Lösung von Asparagin hält sich bekanntlich unverändert lange Zeit, sobald sie nicht mit anderen Stoffen verunreinigt ist. Eine solche, die gleichzeitig Pflanzensaft, also auch eiweissartige Stoffe enthält, geht bald in Gährung über, wobei sich bernsteinsaures Ammoniak bildet, der sämmtliche Stickstoff des Asparagins also in eine durch bromirte Lauge direct angreifbare Form übergeführt wird. Die Extraction der Pflanzentheile muss daher sehr rasch ausgeführt werden. Unter Anwendung von Erbsen hat Vf. eine Methode ausfindig gemacht, welche sich als ganz brauchbar erwiesen hat. Dabei ist zu bemerken, dass die Erbsen an sich kein Asparagin, dagegen viel Stärkemehl und Eiweiss enthalten. Dass das Asparagin, wenn es in Pflanzentheilen vorhanden ist, durch die verschiedenen gleich zu beschreibenden bei der Extraction nöthigen Operationen keine Veränderung erleidet, wurde dadurch nachgewiesen, dass man das Erbsenpulver mit einer bestimmten Asparaginmenge mischte, dann zur Extraction schritt und nachher das Asparagin im Extract bestimmte. Es ergab sich hierdurch, dass in der That bei Anwendung der nöthigen Vorsicht eine Veränderung des Asparagins nicht stattfindet. Folgendes ist die vom Vf. empfohlene Extractionsmethode.

Man kocht die gepulverte Substanz (Vf. wandte 10 Grm. Erbsen an) mit 200 C.-C.

einer Mischung gleicher Volumtheile Wasser und gewöhnlichem Alkohol $^1/_4$ Stunde am Rückflusskühler aus. Man nimmt dann vom Feuer herunter und mischt noch heiss mit 5 C.-C. einer kalt gesättigten alkoholischen Quecksilberchloridlösung, die man mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt hat. Man schüttelt die Flüssigkeit tüchtig durch und filtrirt dann ohne Weiteres durch ein ziemlich grosses Faltenfilter. Die Flüssigkeit läuft Anfangs zwar etwas trübe, nach einiger Zeit vollständig klar und sehr rasch durch. Nachdem Alles abgelaufen ist, wäscht man den Niederschlag, den man soviel wie möglich mit auf das Filter gebracht hat, mit nochmals 200 C.-C. einer gleichen in der Spritzflasche erhitzten Mischung von Alkohol und Wasser, dann noch 3—4 Mal mit reinem kalten Wasser aus. Man erhält so etwa 500—550 C.-C. Filtrat und Waschwasser, das bei den bei seinen Controlversuchen mit Erbsen eingehaltenen Verhältnissen zur Extraction vollkommen ausreichend war. Die günstigen Wirkungen, welche der Zusatz des Quecksilberchlorids auf den Verlauf des Filtrirens ausübt, beruhen jedenfalls darauf, dass dasselbe die beim Kochen mit in Lösung gegangenen schleimigen Proteïnstoffe herausfällt. Der Einfluss des Quecksilberchlorids unterstützt also nicht allein die Operation des Filtrirens, er entfernt auch aus dem Filtrate eine grosse Menge stickstoffhaltiger Stoffe, deren Gegenwart für das Fernere nur schädlich sein kann. Andererseits bildet das Asparagin mit Quecksilberchlorid eine Verbindung, die durch Eindunsten der vermischten Lösung erhalten werden kann. Quecksilberchlorid ist also zunächst ohne allen schädlichen Einfluss auf Asparagin. Ein derartiger schädlicher Einfluss tritt allerdings bei den späteren Operationen auf, kann aber leicht beseitigt werden. Zur Ueberführung des im Auszuge befindlichen Asparagins in Ammoniak und Asparaginsäure ist es nun nöthig, mit Salzsäure zu kochen. Wollte man dies ausführen, ohne vorher das Quecksilber beseitigt zu haben, so würde man, wie Vf. sich vielfach überzeugt hat, ganz unrichtige Zahlen erhalten, weil das Asparagin bei längerem Kochen mit Quecksilberchlorid in saurer Lösung zerstört wird. Man verfährt daher folgendermassen: Man dunstet zunächst die 500—550 C.-C. Extract auf dem Wasserbade in einer Schale ein, und zwar beginnt man passend mit dem Eindampfen, sobald nur die ersten Portionen der Flüssigkeit vom Filter abgelaufen sind. Auf diese Weise erfordert Filtriren und Abdampfen bei den früher angegebenen Gewichtsmengen nicht länger als 5—6 Stunden. Den Verdampfungsrückstand löst man, soweit er sich lösen will, in möglichst wenig reinem Wasser, und bringt schliesslich Alles, das Gelöste und Ungelöste, in ein Becherglas, wobei man darauf achtet, dass das Volumen der Flüssigkeit 50 C.-C nicht wesentlich übersteigt. Man leitet nun einen raschen Strom Schwefelwasserstoff ein, bis die Flüssigkeit danach riecht, filtrirt dann sofort durch ein kleines Faltenfilter den Niederschlag vom Schwefelquecksilber ab und wäscht denselben mit reinem heissen Wasser aus. Filtrat und Waschwasser lasse man nicht mehr als etwa 110—120 C.-C. betragen. Auch diese Operation geht sehr rasch von Statten, so dass man nach etwa 7 Stunden die Flüssigkeit bis zum Kochen mit Salzsäure fertig hat. Dieses Kochen darf nicht viel länger als 1—1$^1/_4$ Stunde fortgesetzt werden geschieht am Rückflusskühler. Man lässt hierauf und vollständig vor ammoniakalischen Dünsten geschützt, erkalten, schüttet die Flüssigkeit in das Zersetzungsgefäss des Knop'schen Azotometers, übersättigt schwach mit Kalilösung und verfährt ganz nach den von Knop gemachten Angaben.

Diese Methode wird stets dann richtige Resultate geben, wenn das Extract der Pflanzentheile nicht an sich schon eine Substanz enthält, die ohne Kochen mit Salzs. im Azotometer Stickstoff giebt. Wenn dies, wovon man sich leicht überzeugen kann, der Fall ist, so hat man durch einen Parallelversuch die Menge dieses Stickstoffes zu bestimmen und von dem aus dem Asparagin erhaltenen abzuziehen. (J. prakt. Chem. [N. F.] **6.** 118.)

Alfr. Wanklyn, Ueber *Milchprüfung*. Vf. giebt eine Anweisung, wie man durch Bestimmung von Fett- und Trockensubstanz in einer Milch unter Zugrundelegung der Zusammensetzung normaler Milch die Quantität des durch Abrahmen entfernten Fettes und die Menge des zugesetzten Wassers berechnen kann (Chem. N. **26.** 186.)

Kleine Mittheilungen.

Beiträge zur Gasanalyse, von E Ludwig. Vf. schlägt Methoden zur *Bestimmung von Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure und Kohlenoxyd* in Gasgemengen vor. Die Absorption des Schwefelwasserstoffes wird mit Gypskugeln, denen phosphors. Blei, die der schwefligen Säure mit eben solchen, denen Braunsteinpulver innig beigemengt ist, vorgenommen. Zur Entfernung des Kohlenoxydes aus Gasgemengen führt man mit Chromsäure getränkte Gypskugeln ein, lässt etwa 12 Stunden einwirken und absorbirt die erzeugte Kohlensäure mit einer Kalikugel. Da die Gypskugeln jedoch nicht nur chemisch, sondern auch durch ihre Poren absorbirend wirken — von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Grubengas und Kohlenoxyd nehmen sie zwar nur kaum nachweisbare Mengen auf, dagegen wird Kohlensäure in erheblicher Menge absorbirt —, so empfiehlt Vf. die Poren durch conc. Phosphorsäurelösung auszufüllen, wodurch allerdings die rasche Wirksamkeit der Kugeln bedeutend beeinträchtigt wird. Der zur Verwendung kommende Gyps muss natürlich von kohlens. Kalke frei sein und da der käufliche gebrannte Gyps diese Verunreinigung gewöhnlich enthält, so wählt man am besten Stücke von krystallisirtem Gyps, welche entweder ganz frei von kohlens. Kalke sind oder doch nur wenig davon enthalten, verwandelt sie in grobes Pulver, digerirt mit verd. Salzs. bis zur Entfernung jeder Spur von kohlens. Kalke, wäscht mit Wasser, trocknet und erhitzt in einer Porcellanschale über mässigem Feuer, bis alles Krystallwasser entwichen ist. Die Bereitung der Kugeln geschieht in einer mit etwas Oel (bei Chromsäure mit Paraffin) bestrichenen Kugelform. Die Kugeln werden vor der Verwendung resp. der Imprägnirung mit Chromsäurelösung getrocknet. (Zeitschr. anal. Chem. 11. 200.)

Ueber den Einfluss der Kali- und Natronsalze auf die Alkoholgährung, von C. Knapp. Die Versuche des Vf. haben im Allgemeinen ergeben, dass ein geringer Zusatz von Kalisalzen zu einem gährungsfähigen Gemische von Zucker, Hefe und Wasser die Gährung beschleunigt, während bei grösserem Zusatze eine Verzögerung eintritt. Die Natronsalze veranlassen unter gleichen Umständen eine viel geringere Beschleunigung und verzögern dieselbe schon, wenn sie in Quantitäten zugesetzt werden, bei denen die Kalisalze noch eine Beschleunigung bewirken. Ammoniaksalze bewirken zwar, in geeigneten Mengen zugesetzt, eine Beschleunigung, allein im Vergleich mit den Kalisalzen nur unbedeutend. Beim phosphors. Natron $(NaO)_2HOPO_3$ zeigte sich zuerst eine vollkommene Verhinderung der Gährung, was sich daraus erklärt, dass dieses Salz die Inversion des Zuckers verhinderte. Eine genauere Untersuchung ergab, dass überhaupt alkalisch reagirende Salze die Inversion verzögern oder verhindern. Dem entsprechend trat bei Anwendung des phosphors. Kalis nach einiger Zeit Gährung ein, jedenfalls in Folge der allmäligen Sättigung des Salzes mit Kohlensäure. Vf. bringt diese Resultate mit den von Liebig und Pasteur aufgestellten Ansichten in Zusammenhang. Nach Pasteur's Anschauungen könnte man alle diese Versuche so erklären, dass die Kalisalze als offenbar nothwendige Nahrungsmittel der Hefenzelle auch hier als solche gewirkt und den Lebensfunctionen, der Vermehrung, gedient hätten. Aber diese Meinung verliert schon sehr an Wahrscheinlichkeit, wenn man die einzelnen Salzwirkungen näher betrachtet. Salze, wie das phosphorsaure und salpeters. Kali, die von so grossem Einflusse auf das Pflanzenleben sind, müssten wohl auch hier eine ausgezeichnetere Rolle spielen; aber in der That werden sie von Chlorkalium und schwefels. Kali und Natron weit übertroffen. Die Ammoniaksalze ferner, die ja nach Pasteur direct dem Wachsthum der Hefenzelle dienen sollen, müssten hier diese Eigenschaft aufs Deutlichste zeigen. Aber sonderbarer Weise ist auch ihr Einfluss völlig verschwindend. Aus weiteren Beobachtungen schliesst Vf., dass die Kalisalze wohl nur als Reizmittel in physiologischem Sinne wirken. (Ann. Chem. Pharm. **163**. 65.)

Pyro-plating, ein Verfahren beim Ueberziehen von Metallen mit anderen Metallen und besonders beim Versilbern von Eisen und Stahl, von J. Baynes Thompson. Wenn ein Metall durch Adhäsion fest mit einem anderen Metalle vereinigt werden soll, so muss es bekanntlich eine vollkommen reine und blanke Oberfläche haben, und bei der galvanischen Ueberziehung der Metalle sucht man dies besonders durch vorheriges Abbeizen derselben mit einer Säure zu erreichen. Hierbei ist aber noch eine andere Bedingung zu erfüllen, nämlich die, dass das Metall, nachdem seine Oberfläche durch Abbeizen rein geworden ist, während seiner Uebertragung aus dem Reinigungsbade in das Bad, in welchem es den Ueberzug erhalten soll, vor der Berührung mit der Luft geschützt werde. Die Nichtbeachtung dieser Bedingung hat bei der galvanischen Versilberung Anfangs viele Fehler und Mühe verursacht, bis man fand, dass die Einwirkung der Luft auf das gereinigte Metall durch einen dünnen Ueberzug von Quecksilber, den man mittels einer verdünnten Lösung eines Quecksilbersalzes hervorbringt, verhindert werden kann. Das Quecksilber erleichtert überdies, indem es sowohl das zu überziehende als das zum Ueberzug bestimmte Metall amalgamirt, die galvanische Ueberziehung der Metalle.

Das mit dem Namen „Pyro-plating" bezeichnete Verfahren ist nun besonders dann anwendbar, wenn das Amalgamiren nicht angewendet werden kann, weil das eine der in Betracht kommenden Metalle oder beide das Quecksilber nicht annehmen. Den Namen „Pyro-plating" hat man diesem Verfahren deshalb gegeben, um es von der gewöhnlichen galvanischen Versilberung (Electro-plating)

zu unterscheiden, und weil bei demselben das als Ueberzug dienende Metall durch Hitze und Luftdruck in die Oberfläche des anderen Metalles hinein getrieben wird. Es ist nicht auf das Versilbern beschränkt, sondern es wird jetzt auch zum Ueberziehen mit Gold, Platin, Nickel, Aluminium, Kupfer, Messing oder Bronce und Aluminiumbronce angewendet.

Die Theorie dieses Verfahrens ist sehr einfach; aber die praktische Ausführung desselben erfordert grosse Sorgfalt und Aufmerksamkeit. Der zu erreichende Endzweck besteht zunächst darin, dass das zu überziehende Metall beim Eintauchen in die Lösung, in welcher es den Ueberzug bekommen soll, „chemisch rein" sei. Die Erreichung dieses Endzweckes kann auf verschiedene Art verhindert werden, dadurch, dass die zur Reinigung angewendeten Mittel unzulänglich sind, dass der Gegenstand nach der Reinigung 2 bis 3 Fuss weit durch die Luft geführt wird, dass das Metall in der den Ueberzug liefernden Lösung positiv ist, — in diesem Falle läuft das Metall bei der Berührung an. Dies bezieht sich auf Lösungen von Cyaniden, von Sulphaten und Chloriden, wie von Nickel und Ammoniak und von Platin und Kali oder Natron. Alle diese Lösungen können in gewissen Fällen für den Pyro-plating-Process verwendet werden, aber in Wirklichkeit werden sie nicht benutzt. Man wendet vielmehr für diesen Process in allen Fällen eine besondere Lösung an, weil die meisten von diesen Lösungen in dem Metall, welches überzogen wird, sofern dasselbe nur im mindesten porös oder „dunstig (roaky)" ist — wie es bei schlecht bearbeitetem Stahl der Fall ist —, Stoffe zurücklassen, und diese Stoffe beim nachherigen Erhitzen des Metalles sich verflüchtigen und den Ueberzug durchbrechen.

Das Verfahren, stählerne und eiserne Gegenstände zu reinigen, ist folgendes: Man kocht sie zuerst in kaustischem Alkali, um sie von Fett zu befreien; man reinigt sie dann mechanisch durch Bürsten mit feinem Smirgelpulver in Wasser; man bearbeitet sie darauf mit Bürsten von Stahldraht unter einem Strahl einer Lösung von kohlens. Natron und hängt sie sodann, als zur chemischen Reinigung bereit, an einen Draht gebunden, in derselben Lösung auf. Die chemische Reinigung wird mittels nascirenden Wasserstoffes in einer heissen alkalischen Lösung bewirkt. Das Wasser der Lösung wird auf den Gegenständen mittels eines starken elektrischen Stromes zersetzt, indem man dieselben negativ macht. Wenn man die Lösung stark erhält, und dafür sorgt, dass sie nicht Kohlensäure anzieht, so ist eine dünne Schicht derselben, welche die Gegenstände überzieht, hinreichend, diese während ihrer raschen Uebertragung von dem letzten Reinigungsprocesse in die Lösung, welche ihnen den Ueberzug geben soll, vor der Luft zu schützen. Der Zeitpunkt, wann diese Uebertragung erfolgen muss, ist für ein geübtes Auge leicht zu erkennen; die Gegenstände nehmen nämlich nach und nach ein mehr silberartiges Ansehen an.

Nachdem sich in dem den Ueberzug liefernden Bade die beabsichtigte Menge des Metalles auf die Gegenstände abgelagert hat, nimmt man dieselben heraus und trocknet sie. Um den Zeitpunkt des Herausnehmens bestimmen zu können, bringt man gleichzeitig mit den Gegenständen ein Probestück von bekannter Grösse der Oberfläche, welches man vorher gewogen hat, in das Bad, und nimmt dasselbe von Stunde zu Stunde heraus und wägt es. Sobald dasselbe dabei die aus der beabsichtigten Dicke des Ueberzuges berechnete Gewichtszunahme ergiebt, sind die Gegenstände aus dem Bade zu entfernen.

Nachdem die Gegenstände getrocknet sind[1], bringt man sie in einen Ofen, damit das Silber oder das sonstige den Ueberzug bildende Metall in ihre Oberfläche eingetrieben werde. Dieser Ofen, „Brennofen (firing furnace)" genannt, ist von einfacher Construction. Bei derselben sind besonders zwei Bedingungen zu erfüllen, nämlich dass man in der Kammer, in welche die Gegenstände gebracht werden, eine helle Rothglühhitze hervorbringen kann, und dass die Gegenstände vor der Berührung mit dem Brennmaterial und den Verbrennungsproducten geschützt sind. Beim Brennen von Messerklingen und anderen Schneidewerkzeugen hat man dafür zu sorgen, dass sie nicht stärker erhitzt werden, als bis auf 450—500° F. (232—260° C.). Zur Bestimmung der Hitze benutzt man ein Kissen von präparirtem Probepapier; man nimmt von Zeit zu Zeit eine Klinge aus dem Ofen heraus, propirt sie auf dem Kissen und merkt sich die Farbe, ob nämlich das Kissen durch die Klinge strohfarben, gelb, blass braun, dunkel braun oder schwarz gesengt wird. Zum Präpariren des Papieres benutzt man Alaunwasser. Wenn der geeignete Hitzegrad erreicht ist, wird die Klinge sofort, mit der Spitze nach unten gerichtet, in kaltem Wasser abgelöscht, und dasselbe geschieht auch mit allen anderen Klingen, welche mit ihr in der Brennkammer waren. Bei Gegenständen, welche kein Anlassen nöthig haben, oder die aus einem Metalle bestehen, welches seine Härte nicht ändert, wie Eisen, Kupfer, Messing oder Argentan, kann die Hitze stärker sein. Ist ein stählerner Gegenstand durch zu starkes Erhitzen weich geworden, so kann man ihn wieder härten und anlassen, ohne dass der auf ihm befindliche Silber- oder sonstige Metallüberzug dadurch beschädigt wird.

Der zuletzt beschriebene Theil des Processes wird das „Einbrennen (burning in)" genannt. Er beruht nach dem Vf. darauf, dass das Metall, aus welchem die Gegenstäude bestehen, sich beim Erhitzen ausdehnt, also poröser wird, und dass dann das Metall, welches den Ueberzug bildet, zum Theil durch den Luftdruck in die Poren hinein getrieben und bei dem nachherigen Ablöschen der Gegenstände daselbst festgehalten wird. Dass dies wirklich geschieht, erkennt man, wenn man den Ueberzug abfeilt oder abschleift; man sieht dann nämlich, dass das Metall des Gegenstandes allenthalben in grosser Anzahl kleine Theile des zum Ueberziehen verwendeten Metalles enthält, so dass seine Masse dadurch fleckig erscheint. (Ch. N. **26.** 26; Polyt. C.-Bl. **26.** 1069.)

Bestimmung des Sauerstoffes im entkohlten Bessemermetalle vor Zusatz des Spiegeleisens; Betrachtung der Wirkungsweise des Spiegeleisens; Ersatz desselben und Problem eines Bessemergusses ohne Blasen, von Aug. Bender (vergl. die vorläufige Notiz C.-Bl. 1872. 587). Das hier vorliegende Metall wurde auf folgende Weise erhalten. Nachdem die Charge im Converter bis zu dem Punkte, wo Spiegeleisen zugesetzt wird, behandelt worden war, wurde in eine durch die Gase eines oben geschlossenen Cupolofens zur Weissgluth erhitzte Form aus feuerfestem Thone gegossen. Die hierdurch bewirkte langsame Erkaltung mag zu dem grosskrystallinischen Gefüge des Stückes geführt haben, wiewohl schon der Sauerstoffgehalt an und für sich eine krystallinische Structur zu begünstigen scheint. Blasen fanden sich nur hier und da bis zu 1 Mmtr. Durchmesser; unter der Walze erwies sich das Metall ganz faulbrüchig; unter dem Meisel zeigte es eine ungemeine Zähigkeit und Härte. Die Bestimmung des Sauerstoffes geschah durch einfache Verbrennung desselben zu Wasser, jedoch unter allen nur möglichen Vorsichtsmaassregeln, welche die Chemie an die Hand giebt. Der in einer 18 Lit. haltenden, mit S-Trichter etc. versehenen Flasche erzeugte Wasserstoff wurde durch conc. Schwefelsäure, kaustisches Kali, eine 25 Lit. grosse mit Chlorcalcium gefüllte Flasche, ein glühendes, mit Kupferspänen ausgelegtes Porcellanrohr zur Zerstörung von Arsenwasserstoff etc., schliesslich nochmals durch kaustisches Kali und dann erst in das eigentliche Verbrennungsrohr geleitet, das mit feuerfestem Thone garnirt, durch Cokes und Holzkohle erhitzt wurde. In diesem befand sich das Metall (5 Grm.) in feinster Feile auf eine Oberfläche von mehr als 60□Cmtr. vertheilt, indem zwei 25 Cmtr. lange Platinschiffe stockwerkartig übereinander gesetzt waren, doch so, dass der Wasserstoff auch zwischen ihnen durchströmen konnte. Die Verbrennungsgase passirten ein gewogenes Chlorcalciumrohr und schliesslich noch, um ihren Schwefelwasserstoff und etwa vorhandenen Phosphorwasserstoff abzugeben, eine Lösung von Silbernitrat.

Die Gewichtszunahme des Chlorcalcium-Rohres betrug 19 Mgrm., entsprechend 0,34 p. c. Sauerstoff; dieselbe musste controlirt werden durch den Gewichtsverlust des Metalles; er ergab sich zu 21 Mgrm., welche 0,42 p. c. Sauerstoff entsprächen. Es bleibt aber von diesem Verluste noch der Schwefel abzurechnen, der als Schwefelwasserstoff abgehend das Metallgewicht ebenfalls verringerte, also 0,42—0,085=0,335 p. c. Sauerstoff.

Der zweite Versuch wurde mit Porcellanschiffchen ausgeführt, um etwaige durch das Platin verursachte Fehler zu vermeiden. Gewichtszunahme und Abnahme stimmten hinreichend, als Resultat ergab sich 0,37 p. c. Sauerstoff.

Nehmen wir also als mittleren Sauerstoffgehalt des Bessemermetalles vor Zusatz des Spiegeleisens 0,35 p. c. und sehen wir zu, wie viel dieser Sauerstoff vom Zusatze in Anspruch nehmen wird; denn offenbar ist die nächste Aufgabe eines Zusatzes die Neutralisation des im Bade vorhandenen Sauerstoffes. Die Charge war ausgeführt mit 3500 Kgrm., davon gehen ab 10 p. c. Abbrand, bleibt 3150 Kgrm. affinirtes Metall mit einem Gehalte von 11,02 Kgrm. Sauerstoff. Zugesetzt werden ca. 325 Kgrm. Spiegeleisen, im Mittel à 5 p. c. Kohlenstoff und 8 p. c. Mangan, also 16,25 Kgrm. C u. 26 Kgrm. Mn. Nach den chemischen Atomgewichten gehören zur Sättigung von 16 Kgrm. O 55 Kgrm. Mn; 26 Kgrm. Mn sättigen daher nur 7,57 Kgrm. O, bleiben 3,45 Kgrm. O zu sättigen übrig. Der Kohlenstoff tritt also, wie ja schon die Flamme beim Spiegeleisenzusatze zeigt, auch in Thätigkeit zur Neutralisation des Sauerstoffes.* 16 Kgrm. O fordern 12 Kgrm. C, 3,45 Kgrm. O brauchen 2,58 Kgrm. C, es bleiben an C 13,67 Kgrm. Das Bessemermetall enthielt noch vor dem Zusatze 0,08 p. c. C, oder die 3150 Kgrm. enthielten schon 2,52 Kgrm. C; es treten nun hinzu 13,67 Kgrm., macht in Summa 16,2 Kgrm. in ca. 3450 Kgrm. Metall, was 0,47 p. c. C entspräche. Ganz entspricht dieses Resultat nicht dem Procentgehalte des Stahls an C, der im Mittel gleich 0,40. Vf. liess aber absichtlich, um zuerst eine einfache Berechnung hinzustellen, einen Umstand ausser Acht. Der Stahl nimmt nämlich im Durchschnitte, d. h. unter obiger Charge analogen Verhältnissen, 0,15—0,20 p. c. Mn auf, oder mit anderen Worten, da der Kohlenstoff gleichzeitig in Action tritt, wird nicht alles Mangan zur Reduction verbraucht u. es kann noch ein kleiner Theil desselben in metallischem Zustande sich mit dem Eisen vereinigen. Man hat also vom Kohlenstoffe noch ein Gewicht abzuziehen, welches an Effect gleich 34,59 . 0,15 = 5,17 Kgrm. Mn ist. 55 Kgrm. Mn sind in Bezug auf Neutralisation des Sauerstoffes äquivalent 12 Kgrm. C, 5,17 Kgrm. Mn = 1,12 Kgrm. C. Es kommen jetzt nur 16,2 Kgrm. — 1,12 Kgrm., etwa 15 Kgrm. C. auf ca. 3450 Mgrm. Metall, oder der Stahl würde nach der Rechnung 0,43 p. c. C enthalten. Die Differenz zwischen dem theoretisch berechneten und dem praktischen Resultate (0,40) dürfte noch grösser sein, ohne dass die hier aufgestellten Anschauungen dadurch umgestossen würden, da ja die Gewichte der aufeinander wirkenden Massen nicht genau bekannt sind.

Wie schon in Vorgehendem sich erwies, sind nach den chemischen Verbindungsgesetzen erst 55 Kgrm., wenigstens in Bezug auf ihre Wirkung zur Sättigung des Sauerstoffes, äquivalent 12 Kgrm. Kohlenstoff. Dies schon so ungleiche Zahlenverhältniss stellt sich noch ungünstiger, wenn man beide Gewichte mit ihrem Preise multiplicirt. Der Vergleich ist um so mehr berechtigt, als der grösste Theil des Mangans ebenso verloren geht dadurch, dass er in die Schlacke tritt, wie der

---

* Bei preussischem Spiegeleisen, das im Allgemeinen weniger Mn enthält, wird dies noch mehr der Fall sein.

Kohlenstoff, welcher als Kohlenoxyd entweicht. Der Ausdruck „verloren" gilt nur von dem in die Schlacke übergegangenen Theile des Mangans (mehr als $^3/_4$—$^4/_5$ der Gesammtmenge); ob der in den Stahl eingetretene Theil vortheilhaft oder eher nachtheilig auf dessen Eigenschaften einwirkt, darüber sind die ersten Stahlkenner noch nicht gleicher Meinung. Oder hat das Mangan dadurch, dass es in die Schlacke getreten, schädliche Stoffe entfernt? Vf. hat an wiederholten Proben sogar eine Zunahme des Siliciums durch Spiegeleisenzusatz, freilich nur um 0,02 bis 0,03 p. c. nachgewiesen; Phosphor bleibt bekanntlich; Schwefel nimmt zwar ab, aber nicht mehr als bei Zusatz von reinem Kohleneisen. Ein reines weisses Kohleneisen wird aber sehr leicht und im Vergleiche zum Spiegeleisen billig erhalten, überall wo reine Cokes (Holzkohlen wären noch vortheilhafter) zu haben sind. Man schmelze nur Bessemer-Abfälle, Schmiedeeisenabfälle etc. unter Zusatz von etwas Kalk zur Verschlackung der Asche in einem schmalen und hohen Cupolofen um. Man erhält ein weisses gekohltes Eisen, dessen Siliciumgehalt den der benutzten Abfälle nur um weniges übertrifft, dessen Gehalt an chemisch gebundenem Kohlenstoffe auf 3,40 bis 3,80 p. c. gestiegen ist, dessen unreine Beimengungen nur vom Materiale abhängig sind, also vollständig in der Hand des Hüttenmannes liegen. Es wird daher an Orten, wo reine Cokes oder gar Holzkohlen zu Mittelpreisen zu haben sind, und ausserdem noch keine Siemens'schen Stahlöfen zur Verwerthung der Bessemer-Abfälle sich im Betriebe befinden, eine Umschmelzung der Schienenenden und sonstiger Abfälle auch von Schmiedeeisen Vortheil bieten. Das um so mehr als das bedeutend grössere Gewicht des zuzusetzenden Kohleneisens das Stahlquantum erhöht, wie folgende Berechnung zeigt: 3150 Kgrm. entkohltes Metall à 0,35 p. c. O enthalten 11,02 Kgrm. O. 16 Kgrm. O fordern 12 Kgrm. C, 11,02 Kgrm. O 8,26 Kgrm. C. Indem man den Gehalt des Kohleneisens gleich 3,40 p. c. setzt, sind 243 Kgrm. Kohleneisen zur Neutralisation des Sauerstoffes nöthig. Es enthalten jetzt die 3385 Kgrm. Metall 31,5 . 0,08 C = 2,52 Kgrm. C. (0,08 p. c. ist der Gehalt des affinirten Metalles an chemisch gebundenem Kohlenstoff); damit sie auf 0,40 p. c. C zu stehen kommen, müssen ihnen noch 11,02 Kgrm. C zugeführt werden. Das Kohleneisen darf, indem die Gesammtmasse des Metalles zu 0,40 p. c. C stehen soll, in die folgende Rechnung nur mit 3 p. c. eingeführt werden, es sind daher noch nöthig 367 Kgrm. Die Summe des zuzusetzenden Kohleneisens beträgt also zum Mindesten 610 Kgrm., es wird dadurch das Stahlquantum um ca. 600 Kgrm. erhöht, während beim Spiegelzusatze schon wegen seines eigenen Preises von Gewichtserhöhung keine Rede sein kann.

Beide vorerwähnte Methoden aber, Spiegel- wie Kohleneisen, betrachtet in Bezug auf den ersten Zweck eines Zusatzes überhaupt, nämlich Neutralisation des im Bade vorhandenen Sauerstoffes, sind mangelhaft. Bei beiden wird mit dem Sauerstoffe ein gasförmiges Product, das Kohlenoxyd, gebildet. Sei es nun, dass diese Bildung in der Zeit bis zum Gusse nicht vollständig vor sich geht, sei es, dass der Stahl im flüssigen Zustande Kohlenoxyd gelöst halten kann und während des Erstarrens dasselbe abgiebt, Thatsache ist, dass auch der schönste Bessemerstahl Blasen enthält. Diese Blasen aber wären wahrscheinlich zu vermeiden, wenn man einen Körper fände, der mit dem Sauerstoffe eine leichtflüssige Schlacke bildete, anstatt ein Gas wie das Kohlenoxyd. Der Zusatz nach Entkohlung des Bessemermetalles wäre dann einfach so zu regeln, dass zuerst dieser Körper bis zur vollständigen Neutralisation des Sauerstoffes eingegeben würde und dann erst die zur Recarburation nöthige Menge Kohleneisen oder auch Spiegeleisen. Die Auffindung eines solchen Körpers dürfte die Qualität des Bessemerstahles noch um ein Bedeutendes heben. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **31.** 261.)

Ueber die dokimastische Wismuthprobe und Scheidung des Wismuths vom Kupfer, Arsen, Antimon und Blei, von H. Tamm. Wismuthprobe. Schmelzen der Erze mit einem Flusse aus 2 Thln. Potasche oder Soda und 1 Thl. Kochsalz, welcher zu Reductionen im Kleinen mit einer geeigneten Menge rother Glätte oder Cyankalium, im Grossen mit Holzkohlenpulver versetzt wird. — *Kupferhaltige Wismutherze.* Schmelzen von 3 Thln. Erz mit einem Gemenge von 5 Potasche oder Soda, 2 Kochsalz unter Zusatz von 1 Holzkohlenpulver und 2 Schwefelblumen, wobei sich das Wismuth mit wenig Kupfer abscheidet, das meiste Kupfer aber als Schwefelmetall in die Schlacke geht. Oxydische Erze erhalten mehr Schwefelzusatz als geschwefelte. Statt Kohle kann man Cyankalium nehmen. Man hat etwa 8 p. c. Wismuthverlust. Bei Anwesenheit von Eisen geht mehr Kupfer ins Wismuth. Auch Antimon und Arsen werden in der Schlacke zurückgehalten, desgleichen, wenn auch weniger, Blei. Immer aber kann das Wismuth einen Theil Blei, Arsen, Antimon und Kupfer enthalten, welche sich daraus durch Raffination entfernen lassen. Reines Wismuth ist im Bruche glänzend und röthlichweiss, arsenhaltiges zeigt grosse Blätter von weisserer Farbe, Kupfer mischt sich nicht dem Wismuth. Antimon erzeugt einen matteren Bruch mit sehr kleinen Krystallflächen; Blei verhindert das Erstarren des Wismuths mit grossen Krystallflächen nicht, aber die Flächen sind mit schönen kleinen Krystallen bedeckt. — *Trennung des Wismuths von Arsen.* Schmelzen unter einer Decke von Borax oder Fluss bei Hellrothgluth, Eintauchen dünner Streifen von Eisenblech, wobei sich Arseneisen bildet, von welchem nach dem Erstarren das flüssige Wismuth ausgegossen wird. — *Trennung des Wismuths von Antimon.* Zusammenschmelzen mit der $2^1/_2$—3 fachen Menge Wismuthoxyd vom Antimon in Thontiegeln, wobei sich Antimonoxyd bildet und dieses mit etwas Wismuthoxyd zusammenschmilzt. (In ähnlicher Weise kann Antimon aus Blei durch Bleioxyd entfernt werden.) — *Trennung des Wismuths von Kupfer.* Einschmelzen bei niedriger Temperatur, Aufstreuen von $^1/_{16}$ Rhodankalium (durch Vermengen von 8 Thln. Cyanka-

lium mit 3 Thln. Schwefelblumen dargestellt), wobei die Metallmasse in Rothgluth versetzt wird und Schwefelcyankalium unter Funkensprühen lebhaft zu verbrennen beginnt, Bedecken des Tiegels u. Erhaltung einer Temperatur, welche nicht über den Verbrennungspunkt des Kaliumsalzes geht, damit sich nicht Wismuth verflüchtigt; Umrühren mit einem Thonstabe nach Eintritt von ruhigem Fluss, Erstarrenlassen des Flusses und Abgiessen des noch flüssigen Metalles vom Schwefelkupfer. — *Trennung des Wismuths von Blei.* Bis jetzt giebt es hierzu noch kein genügendes Mittel. — *Trennung des Wismuths von Schwefel* durch Schmelzen mit Schmiedeeisen oder Kohle. Die angeführten Metalle lassen sich nicht durch einen Schmelzprocess beseitigen, sondern müssen successive entfernt werden, erst Kupfer, damit gleichzeitig ein Theil Blei, Antimon und Arsen, dann Antimon und zuletzt Arsen und Schwefel. (Chem. News **25**. 85. 100; B.- und Hüttenm.-Ztg. **31**. 391.)

Uebersicht der Alkaloïde der Papaveraceen, nach den neuesten Vervollständigungen, von H. Ludwig. A. Aus Opium (von Papaver somniferum).

I. Morphin (Morphium), 1804 von Sertürner und angeblich auch von Seguin entdeckt, dessen 1804 dem Institute vorgelegte Abhandlung indess erst 1814 gedruckt erschien. Das Hauptalkaloïd des Opium. Formel $C_{17}H_{19}NO_3$; krystallisirt, von alkalischer Reaction, linksrotirend. Künstlich aus Morphin erzeugte Basen:

1. Apomorphin = $C_{17}H_{17}NO_2$. Von Matthiessen und Wright 1871 aus Morphin mittels HCl erhalten. Amorph, weiss, an der Luft grün werdend; brechenerregend.

2. Desoxymorphin = $C_{17}H_{19}NO_2$. Von Wright 1871 aus Morphin erzeugt.

II. Narkotin, 1803 von Derosne entdeckt (dessen Sel d'opium). Formel nach Matthiessen u. Foster und auch nach O. Hesse = $C_{22}H_{23}NO_7$. Frei im Opium vorhanden, nicht als Salz; daher durch Benzin, nicht durch Wasser ausziehbar. Krystalle ohne alkal. Reaction. Salze beim Auflösen leicht zerfallend.

Matthiessen und Foster zeigten 1867, dass das Narkotin bei kürzerer oder längerer Einwirkung von Salzsäure 1 oder 2 Atome Methylen verliert und so aus einem anfänglichen Trimethylnornarkotin (gewöhnlichem Narkotin) in ein Dimethylnornarkotin, $C_{21}H_{21}NO_7$, und Monomethylnornarkotin, $C_{20}H_{19}NO_7$, verwandelt wird. Bei Einwirkung von conc. HJ auf Narkotin werden ihm drei Atome Methylen entzogen unter Erzeugung von Nornarkotin (zusammengezogen aus Normal-Narkotin) = $C_{19}H_{17}NO_7$. Zu diesen drei neuen künstlichen Basen, welche als Abkömmlinge des Narkotins bezeichnet werden mögen, kommt noch

4. das Kotarnin, $C_{12}H_{13}NO_3 + H_2O$, welches 1844 von Wöhler erhalten wurde, als er das Narkotin mit fein gepulvertem Braunsteine und verdünnter Schwefelsäure erhitzte. Dabei entsteht neben dem Kotarnin auch Opiansäure, $C_{10}H_{10}O_5$, welche nach Anderson durch nascirenden Wasserstoff in Mekonin, $C_{10}H_{10}O_4$, verwandelt werden kann, dessen Anwesenheit im Opium Dublanc jun. schon 1826 nachwies.

Das Kotarnin bildet schwach alkalisch reagirende, farblose, leicht braunwerdende Krystalle, in Wasser löslich.

III. Hydrokotarnin = $C_{12}H_{15}NO_3$, wurde 1871 von O. Hesse in Opium entdeckt. Monokline Krystalle, bei 50° zu farbloser Flüssigkeit schmelzend, schon bei 100°C. flüchtig (siehe Archiv d. Pharm. Mai 1872).

IV. Codeïn = $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$, entdeckt 1832 von Robiquet; Anderson stellte die Formel desselben fest. Farblose rhombische Krystalle, stark alkalisch.

In 80 Thln. kalten, in 2 Thln. heissen Wasser löslich. Linksdrehend. Künstlich aus demselben erzeugte Basen:

1. Apokodeïn = $C_{18}H_{19}NO_2$, von Matthiessen und Burnside 1871 mittels ZnCl aus Codeïn erhalten. Amorph, brechenerregend.

2. Desoxycodeïn = $C_{18}H_{21}NO_2$, von Wright 1871 aus dem Codeïn künstlich dargestellt.

V. Narceïn = $C_{23}H_{29}NO_9$, von Pelletier 1832 im Opium entdeckt; die Formel wurde von Anderson und später von O. Hesse ermittelt. Farblose Krystalle, sehr leicht löslich in siedendem Wasser. Reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Leicht löslich in alkalischen Laugen.

VI. Thebaïn = $C_{19}H_{21}NO_3 + H_2O$, von Thiboumery 1835 in Pelletier's Fabrik entdeckt (P's. Paramorphin). Anderson stellte die Formel fest. Farblose, der Benzoësäure ähnliche Krystallblätter, nicht sublimirbar, schmilzt bei 193°C., von stark alkalischer Reaction.

Künstlich daraus dargestellte Basen:

1. Thebenin = $C_{19}H_{21}NO_3$ und

2. Thebaïcin, $C_{19}H_{21}NO_3$, beide 1870 durch O. Hesse durch Einwirkung von conc. Salzsäure auf das Thebaïn erhalten. (Ann. Chem. Pharm. Jan. 1870, S. 69—75; Arch. Pharm. II. 142. 1.)

(Schluss folgt.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No. 49. **Chemisches Central-Blatt.** 4. December 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen - Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen. — Anzeiger.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

H. Herwig, Ueber die *Ausdehnungsverhältnisse überhitzter Dämpfe.* (Poggend. Ann. **147.** 161.)

J. Baranetzky, *Diosmotische Untersuchungen.* (Poggend. Ann. **147.** 195.)

J. Dewar, Ueber *specifische Wärme* bei hohen Temperaturen. Die angewandten Temperaturen lagen zwischen dem Siedepunkte des Zinks, 1040° C., und dem Hitzegrade der Knallgasflamme, 2200° C. Zwischen 0° und 1040° betrug die mittlere spec. Wärme für Kohle 0,32, zwischen 0° und 2000° und höher 0,4. Im Ganzen stimmen des Vf's. Resultate mit den von Weber (C.-Bl. 1872. 369) erhaltenen überein. Aus dem Unterschiede zwischen der Combinationswärme des Kohlenoxydes und der der Kohlensäure, und mit Rücksichtnahme auf die latente Wärme der Kohle leitet der Vf. den Schluss ab, dass der Siedepunkt der Kohle nicht über 8000° C. hinaus liegen könne, dass er sehr wahrscheinlich bei etwa 7000° C. sei. (Ber. Chem. Ges. **5.** 814.)

Tyndall, Ein Versuch, die *Ueberhitzung des Wassers* betreffend. Die Veranlassung mancher Dampfkesselexplosionen ist bekanntlich darin zu suchen, dass das Wasser, nachdem es eine gewisse Zeit lang gekocht hat, die Luft, welche es aufgelöst in sich enthält, verliert, und dass dann seine Verdampfungsart eine Modification erleidet. Dieses Wasser verwandelt sich nämlich nicht mehr allmälig, sondern stossweise u. in seiner ganzen Masse auf einmal in Dampf. Um sich möglichst luftfreies Wasser zu verschaffen, machte Faraday von der merkwürdigen Eigenschaft der Körper Gebrauch, bei ihrem Uebergange in den festen Zustand die in ihnen enthaltene Luft fahren zu lassen. Indem das Wasser gefriert, scheidet es alle fremden Körper aus. Faraday liess daher Eis unter Ausschluss des Luftzutrittes schmelzen und gewann auf diese Weise ein noch reineres Wasser, als er durch fortgesetztes Auskochen erhalten hätte. Auf vorstehende Vorgänge hat nun Tyndall folgenden interessanten Versuch gegründet. Er bringt in ein Probegläschen eine gewisse Quantität Eis, welches er mit Oel bedeckt. Ueber das Ganze deckt er der Vorsicht wegen eine Glasglocke und erhitzt das Gläschen. Sobald nun das Wasser am Siedepunkte anlangt, verwandelt es sich plötzlich und mit Explosion in Dampf und das Oel wird gewaltsam nach allen Richtungen geschleudert. Neben dem ersten Probegläschen ist ein zweites angeordnet, welches gewöhnliches, mit einer Oelschicht bedecktes Wasser enthält und ganz sowie das erste erhitzt wird; das Sieden geht hier ruhig und ohne Stoss vor sich. (Pol. J. **206.** 84.)

2. Allgemeine Chemie.

J. A. Grosshans, Ueber die *Natur der Elemente.* Fortsetzung. (Ber. Chem. Ges. **5.** 754.)

H. C. Debbits, Ueber *Dissociation.* (Ber. Chem. Ges. **5.** 820.)

G. Lemoine, Theorie der einfachen, durch Gegenwirkung *limitirten Reactionen.* (Ann. Chim. Phys. [4] **27.** 289.)

Crum Brown, Ueber *chemische Nomenclatur.* Mit Ausnahme der trivialen und der

willkürlich gegebenen Eigennamen gehören die Benennungen chemischer Substanzen zwei Systemen an, die man bezüglich Compositions- und Functionssystem heissen könnte. Ein ins erstere System gehöriger Name deutet die in einer Verbindung enthaltenen Elemente oder Radicale, und zuweilen auch die Verbindungsverhältnisse, wie z B. Chlornatrium, Chlorjod, Dreifach-Chlorjod; die functionellen Namen hingegen zeigen das gegenseitige Verhältniss gewisser Substanzen an, wie z. B. Anhydrid, Amid, Aldehyd der Essigsäure. Die ältere Nomenclatur der Salze, die compositionell gemeint war, dürfte nun in functionellem Sinne recht wohl beibehalten werden. Der Vorwurf, den man z. B. gegen „salzsaures Natron" bringt, dass es weder Salzsäure noch Natron enthalte, fiele dann weg, insofern man vom Amid der Benzoësäure spricht, das ja doch auch keine Benzoesäure einschliesst. Ferner bedienen sich Chemiker der Ausdrücke Sulphat, Nitrat etc., die sicherlich nicht mehr Anspruch haben als Hydrochlorat. Die Beibehaltung speciell dieses letzteren Namens wäre schon deshalb wünschenswerth, weil es eine Classe von Chloriden, die man etwa durch Phosphorchlorid repräsentiren dürfte, giebt, die nichts gemein hat mit jenen Verbindungen, als deren Vertreter man Natriumchlorid ansehen könnte. Schliesslich schlägt Vf. noch vor, die Säuren und die Basen in eine Reihe zu fügen, die ersteren als negative Glieder, die letzteren als positive, und zwischen beiden einen willkürlich gewählten Nullpunkt zu markiren. (Ber. Chem. Ges. **5**. 818.)

3. Anorganische Chemie.

Rammelsberg, Ueber die *unterphosphorigsauren Salze*. Ausführliche Beschreibung folgender Salze dieser Säure: Natrium-, Thallium-, Lithium-, Barium-, Strontium-, Calcium-, Magnesium-, Zink-, Cer-, Cadmium-, Blei-, Kobalt-, Nickel-, Uransalz (vergl. C.-Bl. 1872. 579). (Berl. Akad.-Ber. 1872. 409.)

G. Rose, Ueber das Verhalten des *Diamants* u. *Graphits* bei der *Erhitzung*. (Monatsbericht d. Berl. Akad. 1872. 516.)

V. Kletzinzky, Ueber das *basisch-chromsaure Eisenoxyd* oder das *Sideringelb*. Löst man neutrales Eisenchlorid in Wasser und versetzt diese Lösung mit einer heiss gesättigten wässerigen Lösung von doppelt-chromsaurem Kali, so scheidet sich beim längeren Erwärmen ein feurig gelb gefärbter Niederschlag aus, der, sorgfältig ausgewaschen, ausser Chromsäure, Eisenoxyd und Wasser keine anderen Bestandtheile, insbesondere weder Chlor noch Kalium enthält. Dieser gewaschene und getrocknete Niederschlag ist ein basisch-chromsaures Eisenoxyd von bestimmter Zusammensetzung, das unter dem Namen „Sideringelb" eine prächtige Verwendung als bleifreie, luft- und lichtechte Farbe finden kann; dieses Sideringelb ist nicht nur als Aquarelle (Gummi oder Leimfarbe), nicht nur als rasch trocknende Oelfarbe, sondern ganz vorzüglich zum Wasserglasanstriche geeignet, da es mit Wasserglas fein zerrieben einen rasch trocknenden, nach Art der Cämente versteinernden Anstrich giebt, der selbst der Gewalt des fliessenden Wassers Trotz bietet. Mit Ultramarin gemengt liefert es ein schönes Grün, das gleichfalls vorzüglich für den wasserfesten Wasserglasanstrich verwendbar ist. Bei dem Processe seiner Bereitung treten folgende Mengen der Bestandtheile in Wechselwirkung: 433 Gewthle. krystallisirtes Eisenchlorid, worin 325 Gwth. wasserfreies Eisenchlorid enthalten sind, erfordern zur totalen Zersetzung 1473 Gwthle. doppeltchromsaures Kali. Nach längerem Kochen der gemengten wässerigen Lösungen scheiden sich 378 Gwthle. basisch-chromsaures Eisenoxyd oder Sideringelb ab, während 90 Gwthle. Wasser von dem Krystallwassergehalte des Eisenchlorids frei werden und 1049 Gwthle. sogen. chromsaures Chlorkalium, oder richtiger chlorchromsaures Kali entstehen, welche mit 389 Gwthln. einfach chromsauren Kalis im Wasser gelöst bleiben. (Pharm. C.-H. **13**. 399.)

Gladstone, Ueber die Bildung *fadenförmigen Silbers*. Bekanntlich findet sich an manchen Stellen ein metallisches Silber in langen Fäden, die aller krystallinischen Structur entbehren. Genau dieselben Fäden, jedoch blos in sehr minutiöser Grösse, bilden sich beim Zerlegen einer Silbernitratlösung durch Kupferoxydul. Es ist ungemein hübsch, diese Zersetzung unter dem Mikroskope zu beobachten. (Ber. Chem. Ges. **5**. 817.)

Jul. Krüger, Schnelles *Reductionsverfahren des Silbers* aus alten Lösungen durch Phosphor. Zum vollständigen Niederschlage des Silbers aus alten Lösungen der Photographen ist Salzsäure nicht ausreichend. Vf. setzt daher eine beliebige Menge „Phosphor-Aether" zu und schüttelt wiederholt. Alsbald scheidet sich die Flüssigkeit und der Niederschlag. Erstere mehr oder minder gelb, bis braun gefärbt, letzterer intensiv schwarz. Zeigen sich in letzterem noch hellere Partikelchen, so ist die Verwandlung des Silbers in Phosphorsilber noch keine vollkommene, und man fügt noch mehr des Phosphor-Aethers hinzu, bis eine gleichmässige Farbe erzielt ist. Dann filtrirt man ab, wäscht aus u. trocknet den schwarzen Niederschlag oder bringt ihn noch feucht in eine Porcellanschale, um ihn mit Aetzkalilauge zu kochen. Man erhält dann reines metallisches Silber. Will man einen festen Regulus haben, so schmilzt man reine Pottasche in einem Tiegel und setzt nach und

nach den getrockneten Niederschlag der geschmolzenen Masse zu. Dieser Process ist in jedem Ofen oder auf jedem Heerde in kurzer Zeit auszuführen. (Phot. Arch. **13**. 192.)

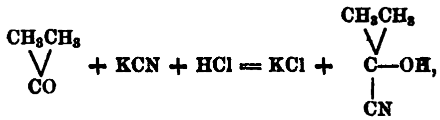
A. Lielegg, Bereitung von *Quecksilbercyanid*. Vf. beschreibt einen Apparat, welcher gestattet, das Quecksilbercyanid durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Blausäure zu bereiten, ohne dabei von den Blausäuredämpfen belästigt zu werden. Derselbe besteht aus einer Kochflasche zur Darstellung der Blausäure, welche in ihrem einfach durchbohrten Korke ein Gasableitungsrohr trägt. Dasselbe ist durch einen Kautschukschlauch mit einem Glasrohre verbunden, welches durch den einen Tubulus einer Woulf'schen Flasche bis nahe auf den Boden der letzteren reicht. Der zweite Tubulus dieser Flasche ist wiederum mit einem Gasableitungsrohre versehen, welches durch einen Kautschukschlauch mit der Röhre eines Giftbrenners verbunden ist. Einen solchen Giftbrenner stellt man sich aus einem einfachen Bunsen'schen Brenner her, dessen Ausströmungsröhre ein seitliches Ansatzrohr hat, durch welches die schädlichen Gase eintreten, sich mit dem Leuchtgase mischen und in der Flamme mit verbrennen. Die Woulf'sche Flasche hat ausserdem einen seitlichen Tubulus nahe am Boden, in dem ein 2 Mal rechtwinkelig gebogenes Glasrohr durch einen Kork derartig befestigt ist, dass die obere Oeffnung desselben bei aufrechtem Stande ungefähr die Höhe der Flasche besitzt. Durch Drehen des Rohres lässt sich wie bei einer Mariotte'schen Flasche die Flüssigkeit zum Ausfliessen bringen. Die Bereitung der gasförmigen Blausäure geschieht nach der bekannten und bewährten Vorschrift von Wähler, indem 10 Thle. gröblich zerstossenes gelbes Blutlaugensalz mit der erkalteten Mischung von 7 Thln. conc. englischer Schwefelsäure und 14 Thln. Wasser übergossen und sodann zur Gasentwicklung erwärmt werden; es ist zweckmässig, einen oder zwei Kolben zum Gebrauche bereit zu halten. Das auf diese Weise entwickelte Blausäuregas leitet man nun in die Woulf'sche Flasche, in welcher sich Quecksilberoxyd und so viel Wasser befindet, als zur Lösung des sich bildenden Quecksilbercyanides erforderlich ist. Das Wasser absorbirt rasch das Blausäuregas, jedoch ohne sich zu erhitzen, und wirkt sodann im selben Grade als es sich sättigt, lösend auf das Quecksilberoxyd ein; von Zeit zu Zeit schüttelt man die Flasche, um dieses im Wasser aufzuschlämmen; auch ist es zu empfehlen, das Quecksilberoxyd mit Wasser in einer Reibschale vor dem Eintragen in die Flasche möglichst fein zu verreiben. Diejenigen Mengen des Blausäuregases jedoch, welche der Absorption durch Wasser entgangen sind, werden durch einen Schlauch dem Giftbrenner zugeführt und so gänzlich unschädlich gemacht. Das Ende der Operation erkennt man an dem Verschwinden des rothen Quecksilberoxydes; man kann jedoch die Arbeit auch vor dem Eintreten dieses Falles unterbrechen und die in der Flasche enthaltene Lösung von Cyanquecksilber in eine Krystallisirschale entleeren; es geschieht dies dadurch, dass die oben erwähnte Ausflussröhre herabgezogen wird. Während die Lösung eingedampft wird, kann die Operation wiederholt werden. In Betreff der Gewichtsverhältnisse, in welchen die zum Processe nothwendigen Substanzen in Anwendung zu kommen haben, mögen folgende theoretische Zahlen als Anhaltspunkte dienen. Das krystallisirte gelbe Blutlaugensalz enthält 27 p. c. Cyan, von welchen bei der Blausäurebereitung mit verdünnter Schwefelsäure nur die Hälfte nutzbar gemacht werden kann, indem sie 76,8 Gwthle. Quecksilberoxyd in 89,6 Cyanid umzuwandeln vermögen. 1000 Gwthl. krystallisirtes gelbes Blutlaugensalz können daher mit 700 Gwthln. conc. Schwefelsäure, die mit 1400 Gwthln. Wasser verdünnt wurden, 768 Gwthle. Quecksilberoxyd in 896 Gwthle. Quecksilbercyanid umwandeln. Aus 1000 Gwthln. Quecksilberoxyd kann man 1167 Gwthle. Cyanid bereiten, und um 1000 Gwthle. Cyanid zu erhalten, braucht man 857 Gwthle. Oxyd und 1116 Gwthle. krystallisirtes gelbes Blutlaugensalz. In Betreff der Löslichkeit des Cyanides in Wasser kann angenommen werden, dass 1 Gwthl. des Cyanides in 10 Gwthln. kalten und 2,5 Gwthln. siedenden Wassers löslich ist; um schöne Krystalle zu erhalten, darf man also nie auf mehr als zwei Drittel eindampfen. Aus dem angeführten Löslichkeitsverhältnisse ergiebt sich die anzuwendende Wassermenge für die Woulf'sche Flasche. Was endlich die Bildung des *Quecksilbercyanides* anbelangt, die hierbei vermieden werden soll und worauf in den meisten Lehrbüchern aufmerksam gemacht wird, so kommt dieselbe hier gar nicht in Betracht; denn erstens geschieht die Absorption in der Flasche so allmälig bei mässig geleiteter Blausäureentwicklung, dass die Flüssigkeit in der Flasche nicht heiss wird, und nur eine heisse Lösung von Cyanquecksilber löst merklich Quecksilberoxyd auf, und zweitens kann bei der Leichtigkeit und Billigkeit der Darstellung von Blausäure und mit Hinblick auf die beschriebene Vorrichtung zum Unschädlichmachen eines allfälligen Ueberschusses eine zu geringe Menge von derselben leicht vermieden werden. (Pol. J. **206**. 148.)

4. Organische Chemie.

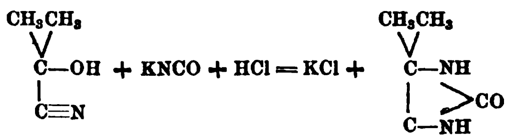
Reihe der fetten Körper.

Fr. Urech, Ueber einige *Cyanderivate des Acetons*. Ausführlicher Bericht über den Gegenstand der kurzen Notiz auf S. 642. Vf. giebt über seine Untersuchungen folgenden

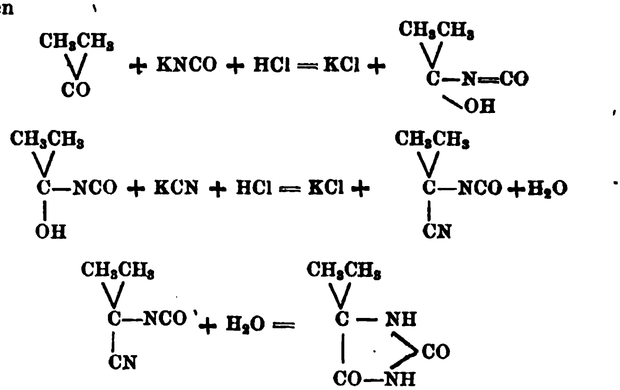
Rückblick. Abgesehen von den metameren Verbindungen Dimethylglykokoll und Aethylglykokoll ist schon früher eine mit der *α-Amidoisobuttersäure* wirklich isomere Amidobuttersäure bekannt geworden. Schneider (C.-Bl. 1862. 189) erhielt dieselbe aus dem ersten Bromsubstitutionsproducte der Gährungsbuttersäure durch Einwirkung von Ammoniak und beschreibt sie als in stern- oder garbenförmig gruppirten Blättchen u. Nadeln anschiessenden Körper, welcher in getrocknetem Zustande ein weisses atlasglänzendes und fettig anzufühlendes Pulver von süssem Geschmacke und neutraler Reaction ist. Wie die vom Vf. dargestellte Verbindung nimmt die Amidobuttersäure ein Molekül Chlorwasserstoff auf, scheint jedoch in Form dieses Salzes kein Krystallwasser zu binden. Einen wesentlichen Unterschied zeigen die Silberderivate in ihren Krystallisationsverhältnissen Die Structurformel der von dem Vf. erhaltenen α-Amidoisobuttersäure ist durch die Abstammung vom Aceton und ihre Umwandlung in Acetonsäure vollkommen festgestellt. In Folge dessen können auch über die Zusammensetzungsverhältnisse des Additionsproductes der Elemente nascirender Blausäure und Cyansäure zu Aceton, des Acetonylharnstoffes, welcher bei seiner Zersetzung mit Salzsäure die α-Amidoisobuttersäure liefert und aus ihr wieder hergestellt werden kann, keine Zweifel mehr aufkommen. Derselbe muss als ein Homologes des Hydantoïns oder Glykolylharnstoffes, als ein Dimethylohydantoïn aufgefasst werden. Seine Spaltung verläuft vollkommen analog der von Menschutkin mit Oxybenzoylharnstoff allerdings unter Anwendung von Kalilauge ausgeführten. Auch die ebenfalls von M. studirte Zersetzung der Hydantoïnsäure durch rauchende Jodwasserstoffsäure ist eine analoge Reaction. Wie M. endlich durch Addition der Cyansäureelemente zu Amidobenzoësäure und Amidoanissäure die Oxybenzuraminsäure und Anisuraminsäure erhielt und erstere durch einfache Wasserabspaltung beim Erhitzen in den Hydantoïnkörper Oxybenzoylharnstoff überführte, so sind dem Vf. dieselben Umwandlungen auch mit der α-Amidoisobuttersäure gelungen und er hat dabei die *Acetonyluraminsäure* und den *Acetonylharnstoff* darstellen können. Die zuerst mitgetheilte directe Bildungsweise des Acetonylharnstoffes nach der Gleichung $C_3H_6O + H.CN + H.NCO = C_5H_8N_2O_2$ dagegen ist bis jetzt ohne Analogie. Dass bei derselben das Aceton zunächst die Elemente der Blausäure aufnehme:



und das dabei entstehende Acetoncyanhydrin mit nascirender Cyansäure sich zu dem Hydantoïnkörper umsetzt:

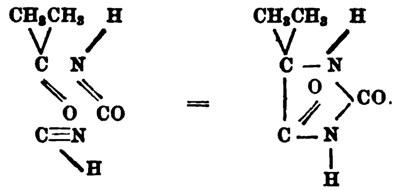


ist in dieser Weise kaum anzunehmen. Ebenso wenig lässt sich die umgekehrte Ordnung der Einwirkungen



voraussetzen, vielmehr erscheint es dem Vf. wahrscheinlicher, dass das Aceton gleichzeitig von beiden Agentien angegriffen wird. Die Stelle des Acetonsauerstoffes wird augenscheinlich sofort durch die Stickstoffvalenz des Cyansäurerestes und die Kohlenstoffvalenz des

Blausäurecyans eingenommen, indem das Sauerstoffatom auf den Kohlenstoff des Blausäurecyans sich überträgt, das Stickstoffatom des letzteren mit einem nascirenden Wasserstoffatom die Imidgruppe bildet, welche ihrerseits mit dem Carbonyl der Cyansäure in Verbindung tritt, indem die dadurch freiwerdende Stickstoffvalenz das zweite nascirende Wasserstoffatom bindet. Eine bildliche Vorstellung dieser Vorgänge giebt der folgende Ausdruck, in welchem die Elementarzeichen der Ingredienzien genau ebenso wie im Producte zu einander gestellt sind, um die Umlagerungsverhältnisse deutlicher auszudrücken:



Ohne Zweifel kann die beobachtete Reaction auch auf andere Ketone, möglicherweise selbst auf die Aldehyde angewendet werden und so zur Darstellung zahlreicher neuer Körper führen. Der Vf. ist damit beschäftigt, in dieser Richtung zunächst den Acetaldehyd genauer zu prüfen u. behält sich bezügliche Mittheilungen vor. (Ann. Chem. Pharm. **164**. 255.)

H. Abeljanz, Ueber den *Dichloräther*. (Ann. Chem. Pharm. **164**. 197; C.-Bl. 1871. 32; 1872. 113.)

A. Ladenburg, Ueber die *Reductionsproducte des Kieselsäureäthers* und deren Derivate. Ausführliche Mittheilung. (Ann. Chem. Pharm. **164**. 300; C.-Bl. 1872. 596.)

Aug. Laubenheimer, Zur *Constitution des Natriumäthylates*. Wanklyn stellte fest, dass bei Einwirkung von Natrium auf Alkohol zunächst eine moleculare Verbindung von Natriumäthylat mit Alkohol, $C_2H_5NaO, 3\,C_2H_6O$, gebildet wird, welche bei längerem Erhitzen auf 200° in Natriumäthylat einerseits und Alkohol andererseits zerfällt. Man fasst gewöhnlich die Constitution des Natriumäthylates in der Weise auf, dass man es als die Natriumoxylverbindung des Aethyls, $C_2H_5.ONa$, betrachtet, während es Wanklyn als die Hydroxylverbindung eines organometallischen Radicales, des Aethylennatriums, ansieht und ihm die Constitutionsformel $C_2H_4Na.OH$ beilegt. Vf. hat die durch längeres Erhitzen auf 200° erhaltene Substanz mit Jodäthyl behandelt und dadurch Aethyläther erhalten, woraus er den Schluss zieht, dass bei der Erhitzung der oben erwähnten molecularen Verbindung auf 200° keine moleculare Umlagerung stattfindet, und dass demnach die von W. gegebene Formel für das Natriumäthylat nicht richtig ist. (Ann. Chem. Pharm. **264**. 280.)

A. Franchimont und **Th. Zincke**, Ueber *Nonylsäure aus dem Octylalkohol des Heracleumöles*. (Ann. Chem. Pharm. **164**. 333; C.-Bl. 1872. 148.)

Aug. Laubenheimer, Ueber die *Aethyläther der Fumarsäure*. Fumarsäure ätherificirt sich beim Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 120° sehr leicht. Es entsteht neben Fumarsäureäther *Aethylfumarsäure*, $C_4H_2O_2\,(OC_2H_5)OH$. Letztere bildet sich auch bei der Behandlung einer siedenden alkoholischen Lösung von *Aepfelsäure* mit Salzsäure, nicht aber bei partieller Verseifung des Fumarsäureäthyläthers. Sie bildet fettig anzufühlende Krystallblättchen, welche schon in gelinder Wärme schmelzen, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind. Ihr Silbersalz wird durch Versetzen eines löslichen äthylfumarsauren Salzes mit Silbernitrat erhalten. In der Kälte scheidet es sich als ein krystallinischer Niederschlag ab, der in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist (1 : 436 bei 3,9° und 1 : 331 bei 12,1°). In heissem Wasser ist es viel leichter löslich und es scheidet sich aus der heiss gesättigten Lösung in kleinen farblosen, baumartig gruppirten Nädelchen aus, die getrocknet, ein leichtes wolliges Haufwerk kleiner Prismen bilden. Beim langsamen Erhitzen zersetzt es sich ruhig, beim raschen Erhitzen energisch unter Ausstossung von scharf riechenden Dämpfen. — *Fumarsäureäthyläther*, $C_4H_2(C_2H_5)_2O_4$, nach Hagen durch Einwirkung von Salzsäure auf eine alkoholische Lösung von Aepfelsäure dargestellt, siedet bei 218° (corr.) bei 745,7 Mmtr., während Henry den Siedep. des durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aepfelsäureäther dargestellten Fumarsäureäthyläthers auf 225° angiebt. (Ann. Chem. Pharm. **164**. 294.)

Aug. Laubenheimer, Verhalten des *Milchzuckers zu Kaliumpermanganat*. H. Kämmerer (C.-Bl. 1863. 1067) hat bei einer Untersuchung eines Silbersalzes, das sich aus einer für photographische Zwecke angewendeten Lösung, welche Silbernitrat und Milchzucker enthielt, und in die mit Citronensäure und Bernsteinsäure getränkte Papiere getaucht wurden, eine der Aepfelsäure isomere Säure, die *Isomalsäure*, gefunden. K. sprach a. A. auch die Vermuthung aus, dass die Isomalsäure vielleicht durch Oxydation des Milchzuckers etwa nach der Gleichung $C_{12}H_{22}O_{11} + O_8 = 3\,C_4H_6O_5 + 2\,H_2O$ entstanden sei. Vf. hat nach dieser Richtung hin einige Versuche angestellt, indem er Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel anwendete. Aehnliche Versuche sind früher schon von E. Monier (C. r.

46. 236; J. prakt. Chem. 73. 478) und von G. Langbein (Jahresber. Chem. 1868. 294) angestellt worden. Ersterer behauptete, dass das übermangans. Kali auf den Milchzucker gar nicht einwirke, während letzterer angiebt, dass Milchzucker in stark saurer Lösung, wenn auch schwierig, aber vollständig zu Kohlensäure und Wasser umgewandelt wird. Vf. stellte nun zunächst durch seine Versuche fest, dass die Behauptung Monier's unbegründet ist, indem er nachwies, dass in alkalischer Lösung in der That eine vollständige Oxydation stattfindet. Dieselbe verläuft bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Kochen aber rasch und energisch. Dagegen gelang es nicht, unter den Oxydationsproducten Isomalsäure nachzuweisen. Es wurden Kohlensäure, Oxalsäure u. eine syrupartige Säure aufgefunden. Letztere wurde jedoch in einem für die Analyse nicht geeigneten Zustande erhalten und konnte deshalb nicht näher untersucht werden. (Ann. Chem. Pharm. 164. 283.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

Em. Ador, Ueber das *Diphtalyl*. Ausführliche Mittheilung der Versuche, über welche Vf. bereits früher (C.-Bl. 1870. 436) kurz berichtet hat. Da die Formel des Phtalyls von 2 Mol. Phtalsäure abzuleiten ist, so führt Vf. den Namen „Diphtalyl" ein. Uebrigens bemerkt er, dass die a. a. O. aufgeführte Triphtalsäure nicht existirt, sondern der so genannte Körper vielmehr *Diphtalylaldehydsäure* ist. Diese entsteht aus dem Diphtalyl in folgender Weise. Uebergiesst man Diphtalyl mit kalter Kali- oder Natronlauge, so findet keine Einwirkung statt, es bleibt wenigstens für längere Zeit vollkommen unverändert. Beim Erwärmen dagegen verschwindet es allmälig fast vollständig und die filtrirte Lösung giebt alsdann beim Ansäuren mit Chlorwasserstoff einen voluminösen, in Wasser unlöslichen Niederschlag von gelblicher Farbe, welcher von Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroine u. Benzol nur in sehr geringen Mengen, leicht dagegen von heissem Phenol, von kalter Natronlauge und selbst von kohlensaurem Alkali gelöst wird. Nachdem er mit Alkohol gewaschen war, wurde der neue Körper bei 120° getrocknet und gab bei der Analyse Zahlen für die Formel $ϴ_{16}H_{10}ϴ_5$. In getrocknetem Zustande bildet die Säure ein sehr voluminöses, undeutlich krystallinisches Pulver von weisser Farbe, welches erst oberhalb 300°, und zwar unter Zersetzung, schmilzt. Sie entsteht aus dem Diphtalyl augenscheinlich unter Anlagerung der Elemente des Wassers: $ϴ_{16}H_8ϴ_4 + H_2ϴ = ϴ_{16}H_{10}ϴ_5$, oder vielmehr ihre Salze durch Aufnahme von Metallhydrat: $ϴ_{16}H_8ϴ_4 + KϴH = ϴ_{16}H_9Kϴ_5$. Alle Versuche, sie in ganz reinem Zustande zu erhalten, ebenso wie reine Salze darzustellen, scheiterten an ihrer ausserordentlichen Veränderlichkeit. Werden die Lösungen der letzteren sich einige Zeit lang selbst überlassen, so trüben sie sich unter allmäliger Abscheidung gelblicher mikroskopischer Nadeln. Diese Zersetzung findet weit schneller beim Erwärmen, z. B. beim Verdampfen auf dem Wasserbade, statt, und die Ausscheidung fällt um so reichlicher aus, je vollständiger die Luft abgeschlossen wurde. Der entstehende Niederschlag ist Diphtalyl. Er ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und flüssigen Kohlenwasserstoffen, kann dagegen aus siedendem Phenol umkrystallisirt werden. Im Kohlensäurestrome sublimirt er unverändert, bei Gegenwart der Luft theilweise als Phtalsäureanhydrid. In Alkalien löst er sich bei gelindem Erwärmen leicht auf, die Lösung scheidet aber alsbald einen Niederschlag von gleichen Eigenschaften in verminderter Quantität ab. Das in Lösung bleibende Salz enthält zwei neue Säuren, welche durch Zusatz von Chlorwasserstoff gefällt werden, die eine von ihnen ist in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform schwer löslich und schmilzt zwischen 250 u. 260°. Es ist dies die *Diphtalylsäure*, $ϴ_{16}H_{10}ϴ_6$ (a. a. O. Diphtalsäure genannt), ein Oxydationsproduct von $ϴ_{16}H_{10}ϴ_5$. — Beim Erhitzen der Salze der Säure $ϴ_{16}H_{10}ϴ_5$ an der Luft wird reichlich Sauerstoff absorbirt und weniger Diphtalyl als bei Luftabschluss ausgeschieden. Als Vf. einmal Diphtalyl mit Natronlauge in zugeschmolzenen Glasröhren, welche nebenbei noch viel Luft enthielten, längere Zeit auf 100° erwärmt hatte, war es fast vollständig verschwunden. Beim Abbrechen der Capillare des Rohres unter Wasser wurde letzteres in beträchtlicher Menge aufgesogen. Das rückständige Gas war Stickstoff. Eine ganz charakteristische Eigenschaft der Säure $ϴ_{16}H_{10}ϴ_5$ ist ferner ihre reducirende Einwirkung auf Silberoxyd. Wird die alkalische Lösung ihres Natriumsalzes mit etwas Silbernitrat vermischt, so entsteht zunächst der braune Niederschlag von Silberoxyd, der sich aber bei zwölfstündigem Stehen, viel schneller beim Kochen, in metallisches Silber verwandelt. Die Natriumsalzlösung enthält dann Diphtalylsäure, $ϴ_{16}H_{10}ϴ_6$, welche, durch Salzsäure abgeschieden, bei 250° schmilzt. Diese Reactionen lassen über die Natur der Säure und ihre Constitution kaum mehr einen Zweifel aufkommen: sie ist gleichzeitig Säure und Aldehyd, eine *Diphtalylaldehydsäure*, und entsteht, indem bei der Einwirkung von NaϴH auf Diphtalyl unter Lösung einer ϴϴ—ϴϴ-Bindung sich der Wasserstoff an die eine, Oxynatrium an die andere Carboxylgruppe anlagert:

$$C_6H_4<^{CO-CO}_{CO-CO}>C_6H_4 + HONa = C_6H_4<^{CO\ -\ CO}_{\underset{ONa}{C=O}\ \underset{H}{C=O}}>C_6H_4.$$

Durch Oxydation mittels Sauerstoff der Atmosphäre oder des Silberoxydes verwandelt sich die Aldehydgruppe $\overset{C=O}{\underset{H}{\diagdown}}$ ebenfalls in die Säuregruppe unter Bildung von Diphtalylsäure:

$$C_6H_4<^{CO-CO}_{\underset{ONa}{CO}\ \underset{H}{CO}}>C_6H_4 + NaOH + Ag_2O = C_6H_4<^{CO-CO}_{\underset{ONa}{CO}\ \underset{ONa}{CO}}>C_6H_4 + H_2O + Ag_2.$$

während beim Erhitzen ihrer Salze in wässriger Lösung nur ein Theil diese Umsetzung erfährt, indem ein anderer in Diphtalyl und die sauerstoffärmere Säure ($C_{16}H_{10}O_3$?) übergeht. Der Vorgang lässt sich vielleicht durch die folgende Gleichung darstellen:

$$5\,C_{16}H_9NaO_5 = 2\,C_{16}H_8Na_2O_6 + C_{16}H_9NaO_3 + 2\,C_{16}H_8O_4 + 2\,H_2O$$

diphtalylsaures Natrium — Salz d. sauerstoffärmeren Säure. — Diphtalyl.

In der Originalabhandlung ist nun die Diphtalylsäure (Schmelzp. 265°), ferner das Barium- und Silbersalz derselben genauer beschrieben; darauf das Verhalten der Diphtalylaldehydsäure und Diphtalylsäure bei höherer Temperatur, die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Diphtalyl (giebt Chlorsubstitutionsproducte; aus einem solchen $C_{16}H_6Cl_2O_4$ wurde ein Körper $C_{16}H_8O_6$, wahrscheinlich ein Phenol, Dioxydiphtalyl erhalten), die Einwirkung von Brom auf dasselbe (Bromsubstitutionsproducte) und Nebenproducte *(Phtalylchlorürhydrat* oder Phtalsäuremonochlorür). (Ann. Chem. Pharm. **164.** 229.)

Aug. Laubenheimer, Ueber das Vorkommen des *Benzylalkohols im flüssigen Storax.* Durch frühere Untersuchungen verschiedener Chemiker wurden im Storax neben harzartigen Substanzen hauptsächlich Styrol C_8H_8, Zimmtsäure $C_9H_8O_2$ und Styracin (Zimmtsäure-Zimmtäther) $C_9H_7(C_9H_9)O_2$ nachgewiesen. Vf. stellte einige Versuche mit einem Präparate an, welches durch Verseifung von unreinem Styracin dargestellt worden war. Er unterwarf es der fractionirten Destillation und untersuchte die bei verschiedenen Temperaturen übergehenden Destillate. Zwischen 190—200° destillirte ein Product mit über, für welches die Formel C_7H_8O gefunden wurde, und dieselbe Formel wurde für die Hauptmasse der zwischen 205—207° (dem Siedepunkte des Benzylalkohols) übergegangenen Fraction festgestellt. Ein vergleichendes Studium machte es sehr wahrscheinlich, dass der vorliegende Körper Benzylalkohol war. Mit Salpetersäure erwärmt lieferte er den charakteristischen Geruch nach Bittermandelöl; mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt wurde eine Säure erhalten, die mit Wasserdämpfen sich verflüchtigte und nach mehrmaliger Sublimation den Schmelzpunkt 119° zeigte. Benzoësäure schmilzt bei 120°. Die Untersuchung der höheren Fractionen lieferte keine entscheidenden Resultate. (Ann. Chem. Pharm. **164.** 289.)

E. Dubois hat verschiedene Versuche mit *Campher* ausgeführt, ohne im Wesentlichen zu neuen Resultaten zu gelangen. Phosphorpentachlorür war ohne Einwirkung. Mit Phosphorpentasulphür trat Zersetzung ein: Es entstand Cymol, geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen und eine organisches in Alkalien lösliches Sulphhydrat. Durch Erhitzen mit Salpetersäure und Schwefelsäure wurde nur Camphersäure erhalten, und durch Einwirkung von Chlorschwefel bei 100° erhielt man verschiedene Chlorsubstitutionsproducte. (L'Instit. **40.** 350.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Jul. Müller, *Harnsteine aus Cystin.* Vf. erhielt hanfkorn- bis erbsengrosse, scharf warzige Harnsteinchen zur Untersuchung. Dieselben erwiesen sich als aus reinem Cystin bestehend; bei der Analyse wurden 25,30 p. c. Schwefel erhalten, während die Formel $C_6H_7NS_2O_4$ 26,45 verlangt. Ebenso scharf und noch schöner als die von Liebig angegebene Reaction „Kochen mit einer alkalischen Bleilösung" ist jedenfalls die: die Harnsteine mittels geringer Menge Kalilauge aufzulösen, die erkaltete Lösung mit Wasser zu verdünnen und dann etwas Nitroprussidkalium-Lösung zuzusetzen; die violette Färbung tritt schön ein. Bei mikroskopischer Untersuchung des betreffenden Harns fand Vf. die ausgebildeten sechsseitigen Cystin-Tafeln. (Arch. Pharm. [3] **1.** 308.)

P. C. Plugge, Ueber den Einfluss der *Carbolsäure auf Gährung und Fäulniss.* (Ber. Chem. Ges. **5.** 823.)

J. W. Gunning, Ueber den Einfluss der *Hefen auf Zuckerlösung.* (Ber. Chem. Ges. **5.** 821.)

Selmi u. Piacentini, Ueber die *Ausathmung der Kohlensäure* von Thieren unter verschieden farbigen Lichtstrahlen. Die Vff. benutzten als Versuchsthiere Hunde, welche man in einen luftdicht verschlossenen, durch verschieden gefärbte Gläser erleuchteten Raum brachte. In diesen Raum leiteten sie frische, von Kohlensäure befreite Luft fortwährend ein, und gleichzeitig bestimmten sie die ausgeathmete Luft auf ihren Kohlensäuregehalt. Die angestellten Versuche stimmten bei verschiedenen Wiederholungen ziemlich überein. Wenn man den Kohlensäuregehalt der normal, d. h. unter weissem Lichte ausgeathmeten Luft des Thieres = 100 setzt, so ergaben sich für gelbes Licht = 126,83, grünes = 106,03, blaues = 103,77, rothes = 92,00, violettes Licht = 87,73 und für schwarzes Glas = 82,07. Die grünen und gelben Strahlen begünstigen also bei den Thieren ebenso wie bei den Pflanzen die Athmung, d. h. die Kohlensäureabscheidung am meisten. (Pharm. C.-H. **13**. 391.)

Heinrich Böhnke-Reich, Die *Antiseptica*. (Arch. Pharm. [3] **1**. 299.)

G. H. Barckhausen, Ueber die Verwendung von *Kaliseife zur Bereitung des Seifenspiritus und flüssigen Opodeldocs*. (Arch. Pharm. [3] **1**. 289.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

G. vom Rath, Mineralogische Mittheilungen: Ein Beitrag zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung des *Humits*; Ueber einige *Leucit-Auswürflinge am Vesuv*; Ueber ein *Cyanit-ähnliches Mineral* in den rheinischen Basalten; Ueber zwei Kalknatron-Feldspäthe aus dem Ural; *Tridymit* bei Quito; *Tridymit* in Auswürflingen des Vesuvs; *Nephelin* im Trachit des Lohrberges im Siebengebirge; *Quarz* und *Eisenglanz* mit Klüften einer trachytischen Lava von Lipari. (Pogg. Ann. **147**. 246.)

A. v. Kripp, Ein *seltenes Mineral* von Schneeberg bei Sterzing in Tyrol. (Bleiglanz- und Zinkblende-Bergbau.) Dasselbe ist zwar längst bekannt, kommt aber sehr selten vor und findet sich in Liebener's Mineralien Tyrols als Gahnit (zweifelhaft) bezeichnet. Eine quantitative Analyse desselben war bisher nicht vorhanden. Es ist amorph, hat das Ansehen eines sehr feinkörnigen Sandsteines, von chromgrüner Farbe, und besitzt ein spec. Gew. von 4,4. In der Hauptmasse zerstreut erscheinen linsengrosse, metallisch glänzende Stellen von brauner Farbe, wie sie der Schneeberger Blende eigen sind. Der mit der Lupe wahrnehmbaren Beobachtung zu Folge dürften dieselben in ihrem Mittelpunkte nahezu unveränderte Blende sein, während sie gegen die Peripherie zu deutlich in die Structur und Farbe der grünen Hauptmasse übergehen. Das Mineral zerfällt unter mässigem Drucke schon in ein rauhsandiges, aber feinkörniges Pulver, das unter der Lupe Blättchen von glimmerartigem Glanze zeigt. In Säuren ist es sehr unvollständig löslich, entwickelt Schwefelwasserstoffgas, von der beigemengten Blende herrührend, und zersetzt sich erst nach langem Schmelzen mit saurem, schwefelsaurem Kali vollständig, unter Zurücklassung von etwas Kieselerde. Die Analyse ergab nachstehende Zusammensetzung: 46,02 p. c. Thonerde, 40,15 Zinkoxyd (nach Abzug von 2,4 p. c. ZnO zu 1,93 Zn), Eisenoxydul, 0,91 Magnesia, 3,32 Kieselerde, 0,95 Schwefel, 1,93 Zink, Spuren Cadmium; Summe 100,29. Es verhält sich demnach der Sauerstoff der Basen RO, zu denen von der Form R_2O_3, wie 2.8 : 21.5. Da der grössere Theil der Kieselerde durch das Schmelzen löslich wird, so kann angenommen werden, dass der lösliche Theil aus der Zersetzung eines Thonerde-Silicates herrührt, und von dem ganzen gefundenen Thonerdegehalte ein Theil für die Kieselerde in Abzug zu bringen ist. Unter dieser Annahme würde sich dann das Sauerstoffverhältniss von RO zu R_2O_3 nahezu wie 1 : 2 berechnen. Im Gahnit, der zu den spinellartigen Mineralien gehört, ist obiges Verhältniss nach Abich 1 : 3, weshalb bei den überdies sehr verschiedenen physikalischen Eigenschaften beider Mineralien auf eine gleiche Species kaum geschlossen werden kann. Eine ganz genaue Combination lässt sich selbstverständlich aus der Analyse nicht ableiten, da das Mineral ein Gemenge darstellt, das aus Zinkaluminat, einem Silicat und Blende besteht. (Oesterr. Zeitschr. **20**. 367.)

Mallet, Ueber die *Schmiedbarkeit von Meteoreisen*. Drei Stücke eines in der Grafschaft Augusta, Virginien, gefallenen Meteoreisens wurden vom Vf. in der chemischen Section der Britisch Association in Brighton vorgezeigt. Das eine war mittels Hobelmaschine aus der ursprünglichen Masse geschnitten und mit Leichtigkeit zu einer Messerklinge gehämmert worden; das zweite Stück hatte man in luftverdünntem Raume auf Rothgluth erhitzt, es liess sich nur schwer zu einer Klinge aushämmern und die Klinge zeigte Sprünge und Risse; das dritte Stück, das bis auf Weissgluth im Vacuum erhitzt worden war, liess sich ganz und gar nicht hämmern, es zerfiel unter dem Hammer in lose Stückchen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 813.)

7. Analytische Chemie.

Edw. Nicholson theilt einige *Analysen ostindischer Wässer* mit. (Chem. N. **26**. 185.)

H. Hager, Zur *Prüfung des Perubalsams.* Es kommt weniger in der Praxis des Droguisten und Apothekers darauf an, zu wissen, womit der Perubalsam verfälscht ist, als dass er überhaupt verfälscht ist, und dass sich die Prüfung in möglichst kurzer Zeit und ohne Umstände ausführen lässt. Mit der folgenden Anweisung soll daher keine der bekannten und guten Prüfungsmethoden für überflüssig erklärt werden. Wenn man in einen Reagircylinder 2—3 C.-C. Perubalsam und dazu 6—8 C.-C. Petroläther giebt, den Cylinder mit dem Finger schliesst und heftig schüttelt, so scheidet sich sofort bei Beginn der Ruhe die Mischung in eine schwarzbraune Masse und eine klare farblose Schicht. Man giesst die klare farblose Schicht sogleich nach dem Umschütteln in ein weisses porcellanenes Schälchen ab, wobei man den Cylinder während des Augenblickes des Abgiessens umkehren kann, ohne dass auch nur ein Tropfen der braunen, sehr dickfliessenden, zum Theil an der Gefässwandung hängenden Masse mit der klaren Flüssigkeit ausfliesst. Die letztere ist total klar und beinahe farblos, öfter hat sie nur einen leichten Stich ins Gelbliche. Nach dem Abgiessen dauert es über eine Minute, gewöhnlich zwei Minuten, ehe die im Cylinder hängen gebliebene braune Masse zusammenfliesst und sich am Grunde des Gefässes sammelt. War der Perubalsam mit irgend einem der bekannten Verfälschungsmittel versetzt, so ist der Verhalt folgender: Die Petrolätherschicht ist entweder 1. stärker als gelblich oder sie ist braun gefärbt, oder 2. trübe, und der dunkelbraune Rückstand im Reagircylinder fliesst 3. in einigen Tropfen mit der Petrolätherschicht ab, oder 4. er fliesst nach dem Abgiessen der Petrolätherschicht schon im Verlaufe von $^1/_2$ Minute zusammen, oder 5. er hängt sich gar nicht beim Schütteln an die Cylinderwandung, entweder weil er zu dünnflüssig, oder weil er scheinbar bröcklig ist. Die Probe dauert kaum zwei Minuten. (Pharm. C.-H. **13.** 393.)

Jul. Müller, Unterscheidung des *gemahlenen reinen Kaffees von Kaffeesurrogaten.* Einen mit geröstetem Korn oder dergleichen, überhaupt mit stärkemehlhaltigen Substanzen verfälschten Kaffee prüft man, indem man eine geringe Menge des Pulvers mit verdünnter Kalilauge schüttelt, abfiltrirt, die Flüssigkeit mit viel Wasser versetzt und Jodlösung hinzufügt, worauf sofort die Stärkereaction sichtbar wird. (Arch. Pharm. [3] **1.** 308.)

8. Technische Chemie.

C. Schinz, *Pyrotechnische Rundschau:* Die Verwendung von staubförmigem Brennmaterial. (Pol. J. **206**. 125.)

Almarin B. Paul's *Amalgamationsprocess.* Dieser neue trockene Amalgamationsprocess ist in der Mühle der Calaveras Gold-Bergbau-Gesellschaft eingeführt, deren Besitzthum nahe bei Murphy's Calaveras County, Cal. gelegen ist. Der Erfinder hat sich in den letzten 5 Jahren bemüht, sein System der Erzverarbeitung zu vervollkommnen und hat endlich guten Erfolg gehabt, indem er ein praktisches Mittel auffand, welches mit dem Kupferplatten-System beim Bearbeiten des Golderzes zu vergleichen ist. In der Absicht, sich vollkommen von dem Werthe der Erfindung zu überzeugen, beschloss man einen praktischen Versuch damit zu machen, und zwar zur Vergleichung mit den Leistungen einer 10 Stempel-Californien-Mühle mit Kupferplatten. Ueber den Erfolg dieses Versuches wird in dem Original ausführlich berichtet. (Scient. Press. **24.** Nr. 24; B.- u. Hüttenm.-Ztg. **31.** 382.)

G. Th. Gerlach, Untersuchungen einiger *Gaswässer* aus Gasanstalten und über den *Gehalt der Steinkohlen an Chlorverbindungen.* Das wässrige Destillationsproduct der Steinkohlen, welches bei der Bereitung des Leuchtgases ausser dem Theer als Nebenproduct gewonnen wird, ist eine nach Theer riechende Flüssigkeit, welche aus der Reihe der aromatischen Substanzen wohl hauptsächlich Benzol und Kreosot gelöst enthält. Seine technische Verwendbarkeit beruht auf dem Gehalte an Ammoniakverbindungen und zwar kommen darin vor, neben kohlens. Ammoniak, Schwefelammonium, unterschwefligsaures Ammoniak, ferner Cyanverbindungen von Ammoniak, namentlich das Rhodanammonium, etwas schwefels. Ammoniak und wechselnde Mengen von Salmiak. Gelegentlich der Untersuchung einiger Gaswässer beobachtete der Vf., dass zuweilen der Titer der Gaswässer ausserordentlich niedriger war als der Titer des Destillates dieser Gaswässer, wenn die Wässer vorher mit überschüssiger Natronlauge oder mit Kalk versetzt worden waren. Es waren also in diesen Fällen neben den flüchtigen Ammoniakproducten auch reichlich solche Ammoniaksalze im Gaswasser vorhanden, welche erst durch fixe Alkalien zerlegbar sind. Die Untersuchung hat ergeben, dass neben wenig unterschwefligsaurem Ammoniak immer geringe Mengen schwefels. Ammoniak im Gaswasser enthalten sind, namentlich aber auch Salmiak, und manche Gaswässer, z. B. die aus Zwickauer Kohlen erhaltenen, enthalten sogar als Hauptbestandtheil gerade Salmiak, während sich in denen aus Ruhr- oder Saar-Kohlen oder auch aus englischen Newcastle-Kohlen nur wenig Salmiak vorfindet und vielmehr das kohlens. Ammoniak in den Vordergrund tritt.

Bei der Untersuchung der Gaswässer aus verschiedenen Gasanstalten, über welche er ausführlich berichtet, erhielt der Vf. folgende Hauptresultate. In Chemnitz, wo man nur

Zwickauer Kohle als Gaskohle benutzt, ist das Gaswasser das reine Destillationsproduct der Steinkohlen, insofern die Waschwässer nicht mit in das Theerbassin laufen und einen besonderen getrennten Abfluss haben. Das Wasser hat eine Stärke von 1,6° B. In 100 C.-C. desselben waren die in der Tabelle unter I verzeichneten Substanzen enthalten. Ein anderes Gaswasser aus einer sächsischen Gasanstalt, in welcher Zwickauer und schlesische Kohlen gemeinschaftlich verarbeitet werden, zeigte eine Stärke von 1,5° B. und enthielt in 100 C.-C. die unter II aufgeführte Menge. Eine abweichende Zusammensetzung zeigte das Gaswasser aus der Gasanstalt von Freiberg, wo ausschliesslich Burgker Gaskohlen aus dem Plauenschen Grunde bei Dresden verarbeitet werden. In diesem $2^1/_2$° B. starken Gaswasser bildete kohlens. Ammoniak den vorwaltenden Bestandtheil, da der Titer des Gaswassers nicht so sehr bedeutend abwich von dem Titer des Gaswasser-Destillates, wenn das Gaswasser vorher mit Natronlauge versetzt worden war. Das 1,9° B. starke Gaswasser von Bonn, wo man Ruhrkohlen verarbeitet, ergab in 100 C.-C die Zusammensetzung III.

	I.	II.	III.
Unterschwefligs. Natron	0,1036 Grm.	— Grm.	— Grm.
„ Ammoniak	—	0,1628 „	0,5032 „
Schwefelammonium	0,0340 „	0,0646 „	0,6222 „
Doppeltkohlens. Ammoniak	0,1050 „	0,1470 „	0,245 „
Kohlens. „	0,4560 „	0,7680 „	0,3120 „
Schwefels. „	0,0462 „	0,0858 „	0,1320 „
Salmiak „	3,0495 „	0,7120 „	0,3745 „

Auch das Gaswasser von Neuwied, welches durch häufiges Aufpumpen nach den Scrubbern bis auf $5^1/_2$° B. gebracht worden war, enthielt als Hauptbestandtheil kohlens. Ammoniak. Das Gaswasser von Trier, wo man Saarkohlen verarbeitet, wurde ganz ähnlich zusammengesetzt gefunden wie das Bonner.

Selbst bei Anwendung derselben Kohlen stellen sich bei der verschiedenen Verarbeitung in verschiedenen Gasanstalten Unterschiede in den Destillationsproducten ein. Sehr bemerkenswerth ist übrigens die stete Gegenwart grösserer oder geringerer Mengen Salmiak im Gaswasser; offenbar rührt dieser von einem Kochsalzgehalte der Steinkohlen her. Es ist bekannt, dass alle Chloride der Metalle, einschliesslich der Erd- und Alkalimetalle, leicht in der Glühhitze bei Gegenwart von überhitztem Wasserdampfe Salzsäure abgeben. Das Natron des Kochsalzes wird sich bei Gegenwart der niemals fehlenden Kieselsäure wahrscheinlich verglasen. Der Gehalt der Steinkohlen an Chlorverbindungen war bis jetzt den Analytikern entgangen, weil bei der Einäscherung an Kohlen das Chlor in Form von Salmiak sich verflüchtigte. Da in dem Chemnitzer Gaswasser 3% Chlorammonium, entsprechend auch ungefähr 3% Chlornatrium, gefunden wurde und die Zwickauer Kohle nach Prof. Erdmann's Versuchen etwa 10% Wasser bei der trockenen Destillation giebt, so beträgt der Kochsalzgehalt der Zwickauer Kohle ungefähr 0,3%. Nach Analysen von Kremers beträgt der Aschengehalt der Zwickauer Kohle aber etwa 2%, woraus sich ergiebt, dass in der Asche ungefähr 15% Kochsalz vorhanden sein würden, wenn nicht bei der Einäscherung der Kohlen sich Salmiak verflüchtigte. (D. Ind.-Z. 1872. 436.)

Neubauer, Ueber Pasteur's *Methode, den Rothwein zu conserviren.* Unzweifelhaft werden durch den Gerbstoff, welcher bei der Bereitung der Rothweine aus den Kernen u. s. w. aufgenommen wird, die überschüssigen Eiweisskörper ganz oder zum grössten Theile niedergeschlagen, woher es kommen mag, dass selbst sehr junge Rothweine das Erwärmen auf 60° C. vertragen, ohne sich im Geringsten zu trüben, was bei weissen Weinen durchaus nicht der Fall ist. Die gefüllten Flaschen wurden mit guten Stopfen fest verschlossen und diese mit Pergamentpapier überbunden. So vorbereitet übergab Vf. die Weine, auf Stroh liegend, einem Wasserbade und erwärmte etwa $^1/_2$ Stunde auf 60—65° C. Zwei dieser erwärmten Proben wurden von jeder Sorte dem Winzer-Casino zu Ahrweiler am 17. Juli zur Prüfung retour geschickt, eine behielt Vf. für sich und legte sie mit einer nicht erwärmten Probe desselben Weines in den Keller. Die erste vergleichende Prüfung der erwärmten Weine mit den nicht erwärmten, frisch aus den Originalfässern, wurde von den versammelten Casinomitgliedern am 12. August vorgenommen. Es wurde mit Einstimmigkeit erkannt: „Dass die erhitzt gewesenen Weine gegenüber den frisch aus den Originalfässern entnommenen Proben, und zwar alle ohne Ausnahme an Geruch, Geschmack und Reife bedeutend edler geworden sind.“ Das allgemeine Urtheil der Versammlung lautete einstimmig: „Es wird und muss anerkannt werden, dass die erwärmt gewesenen Weine im Allgemeinen den Charakter sehr gut entwickelter, abgelagerter vollständig gesunder Weine zeigten, während die nicht erwärmten Proben sich schon theils dem Krankwerden näherten.“ In Folge dieser äusserst günstigen Resultate hat sich in Ahrweiler sogleich eine Genossenschaft zum Ankauf eines transportablen Erwärmungsapparates von Terrel des Chênes gebildet. Der Apparat ist in Ahrweiler augenblicklich schon in voller Thätigkeit und die Winzer drängen sich zur Aufnahme in die junge Genossenschaft. (Pol. Notizbl. **27**. 305.)

Dunot u. **Bougleux,** *Darstellung von Knochenkohle.* Das Verfahren berücksichtigt zugleich die Gewinnung der werthvolleren Nebenproducte (des schwefels. Ammoniaks und der stickstoff- und phosphorhaltigen Düngemittel). Die Knochen werden zuerst sortirt, namentlich auch von Eisenstücken und Steinen befreit, dann zwischen cannellirten Walzen zerkleinert und mit Wasser unter Anwendung von Dampf ausgekocht. Das hierbei gewonnene Fett wird, umgeschmolzen und am Lichte gebleicht, zu 90—95 Frcs. pro 100 Kil. (ca. 12—13 Thlr. pro Ctr.) verkauft. Die ausgekochten Knochen werden in Haufen von 2—4 M. Höhe aufgeschichtet, wobei sie unter Erwärmung auf 60—70° C. eine Art Gährung erleiden, und darauf gesiebt; die durch das Sieb durchgehenden Theile werden als Knochenmehl verwerthet und durch Mahlen und Beuteln auf verschiedene Feinheitsnummern gebracht. Es werden jetzt jährlich in der genannten Fabrik 1—1½ Mill. Kilgrm. Knochenmehl fabricirt, das zu 17 Frcs. pro 100 Kil. (2 Thlr. 8 Sgr. pro Ctr.) als Düngemittel verkauft wird; dasselbe enthält durchschnittlich 4% Stickstoff und 40% phosphorsauren Kalk. Die Knochen enthalten im Allgemeinen nach dem Entfetten 5½% Stickstoff; die feinen Theile sind aber stets ärmer an stickstoffhaltigen Bestandtheilen. Das Verkohlen der Knochen erfolgt noch immer für ⅔ der Production in übereinanderstehenden Thontöpfen, nur der kleinere Theil wird nach der neuen Methode verarbeitet. Dieselbe besteht darin, dass Retorten von gleicher Einrichtung wie bei der Leuchtgasfabrication angewendet werden (was durchaus nicht neu ist; die Red.) und dass die Destillationsproducte in ganz ähnlicher Weise wie in den Gasfabriken abgekühlt werden. Die verkohlten Knochen lässt man in Blechcylindern unter Abschluss der Luft erkalten. Die aus den 10 in Gebrauch befindlichen Retorten entweichenden Gase und Dämpfe steigen in 10 verticalen Röhren auf und in 10 dergleichen nieder; diese Röhren werden von aussen abgekühlt. Schliesslich gehen die Gase etc. durch einen Behälter, in welchem sie auf einen Wasserregen treffen, und werden schliesslich in der Feuerung der Retorten verbrannt. Aus ca. 4000 Kil. Knochen erhält man 1 C.-C. Ammoniakwasser, das ein empyreumatisches Oel enthält, welches abdecantirt wird. Die Wässer aus den verticalen Röhren sind 8—12° B. stark, die aus dem erwähnten Behälter 7—8° B.; sie werden zusammen in eine Cisterne geführt und in einen Mallet'schen Apparat zur Gewinnung von Ammoniak mittels Kalk gepumpt. Dazu werden täglich 2 Hektoliter Kalk verbraucht. Das gewonnene Ammoniak wird in unreine Schwefelsäure geleitet; die Gewinnung von reinem Salze wird nicht beabsichtigt, da die ganze Production für landwirthschaftliche Zwecke Absatz findet. Aus 100 Kil. Knochen werden 7—8 Kil. schwefels. Ammoniak gewonnen, also entsprechend nur etwa dem dritten Theil des in den Knochen enthaltenen Stickstoffes. Die jährliche Production an schwefelsaurem Ammoniak beträgt 1600 Ctr. Die in den Retorten dargestellte Knochenkohle ist theurer als die in Töpfen dargestellte, weil der Brennmaterialverbrauch im ersten Falle höher ist; sie ist aber von ausgezeichneter Qualität. Die gesammte Production an Knochenkohle in der Fabrik zu Aubervilliers beträgt jährlich 3 Mill. Kil. (D. Ind.-Z. 1872. 436.)

Neues Verfahren, *Collodion-Emulsionen* zu erzeugen. Eine möglichst grosse Menge von Silbernitrat in möglichst wasserfreiem Collodion aufzulösen, ist eine der schwierigen Aufgaben der photographischen Pioniere, die im Negativ- wie im Druckverfahren sich vom Silberbade emancipiren wollen. Schwierig deshalb, weil das Silbernitrat zur Lösung eben Wasser braucht, und das Wasser im Collodion mehr Structur erzeugt, als der Photograph zugeben darf. Im Britischen Journale wird jetzt ein neues Verfahren vorgeschlagen, welches darin besteht, dass kohlensaures Silberoxyd im Collodion aufgeschüttelt und durch Zusatz von Salpetersäure in Silbernitrat verwandelt wird. Zwei Unzen uranhaltiges Collodion „B" von Col. Wortley wurden in der vorgeschriebenen Weise mit Silbernitrat sensitirt. Andere zwei Unzen desselben Collodions wurden in folgender Weise mit kohlens. Silberoxyd versetzt. 70 Gran Silbernitrat wurden in einer Unze Wasser gelöst. Dann wurde doppeltkohlensaures Kali von bester Qualität eine Viertelstunde hindurch auf Rothglühhitze gebracht, und hiervon wurden 87 Gran in 4 Unzen Wasser gelöst. Von diesen beiden Auflösungen wurde von jeder eine halbe Unze zusammengegossen und mit einem Glasstabe gut umgerührt. Das entstandene kohlensaure Silberoxyd senkte sich bald zu Boden; die Flüssigkeit wurde möglichst vollständig abgegossen; dann wurden etwa zwei Unzen Wasser aufgegossen, mit dem Niederschlage gut vermengt, nach einigen Minuten wieder abgegossen, und durch eine halbe Unze starken Weingeist ersetzt. Auch dieser wurde wieder abgegossen, das nunmehr gut gewaschene kohlensaure Silberoxyd wurde mit einer halben Unze Alkohol geschüttelt und mit den zwei Unzen Urancollodion gemischt. Es blieb selbst nach einigen Stunden noch in Suspension. Schliesslich wurde das Collodion unter stetem Umschütteln tropfenweise mit starker Salpetersäure versetzt, bis es eben sauer reagirte. Die Emulsion wurde sehr fein und zeigte kein Bestreben, sich niederzuschlagen; sie gab dichtere Schichten, als die in anderer Weise bereiteten Emulsionen. Ihre Empfindlichkeit war viel geringer, als die der nach Wortley's Vorschrift gefertigten Emulsion, aus welchem Grunde, das hat noch nicht festgestellt werden können. Zu bemerken ist noch, dass die mittels des kohlens. Silberoxydes hergestellte Emulsion viel flüssiger ist, als die

durch directen Zusatz des in heissem Alkohol gelösten Silbernitrates erhaltene. (Phot. Arch. **13**. 182.)

Morphin-Trockenverfahren. Man verwendet dazu MAWSON's gewöhnliches Jodbromcollodion, ohne jeglichen Zusatz. Als Silberbad dient das gewöhnliche Bad, wie für das feuchte Verfahren (1 : 14). Das Collodion muss gut antrocknen (4 Min.), ehe man es in's Silberbad taucht; wenn es zu früh eingetaucht wird, beeinträchtigt man die Empfindlichkeit der Schicht. Nach dem Silbern wäscht man in einem Wasserbade, dann unter fliessendem Wasser. Man lässt die Platte abtropfen und taucht sie zwei Minuten lang in eine Auflösung von 1 Theile essigsaurem Morphin in 480 Thln. Wasser. Die Platte wird dann getrocknet. Ihre Ränder werden mit Auflösung von Kautschuck in Benzin bestrichen. Vor der Entwickelung übergiesst man die Schicht mit einer Mischung gleicher Theile Weingeist und Wasser, die man $1^1/_2$ bis 2 Minuten darauf stehen lässt. Man entwickelt am liebsten mit dem Fry'schen Entwickler, der wie folgt zusammengesetzt wird: Lösung Nr. 1. 60 Thle. Essigsäure, 2 Thle. NELSON's Gelatine, 90 Thle. Wasser; bei gelinder Wärme langsam zu lösen. Lösung Nr. 2. 60 Thle. gesättigte Eisenlösung, 30 Thle. Essigsäure, 400 Thle. Wasser, Alkohol nach Bedürfniss. Zu 100 Thn. Nr. 2 setzt man 4 Thle. Nr. 1. — Hiervon giesst man eine hinreichende Menge auf die Platte; nachdem dieselbe gleichmässig damit angefeuchtet ist, giesst man den Entwickler in eine Mensur und setzt einige Tropfen Silberlösung (1:21) zu. Mit dieser Mischung entwickelt sich das Bild fast so rasch wie auf einer feuchten Platte. (Phot. Arch. **13**. 184.)

Puscher, *Lack aus ölsaurer Thonerde.* Eine concentrirte Lösung der wasserfreien fettsauren Thonerde in Terpentinöl bildet einen vorzüglichen Lack, welcher sich durch grosse Biegsamkeit und besonders dadurch auszeichnet, dass er, einer hohen Temperatur ausgesetzt, sich nicht verändert, resp. keine Blasen erhält. Ausser zum Wasserdichtmachen für Stoffe jeder Art möchte daher die Thonerdeseifenlösung zu Ueberzügen für metallene Gegenstände, die einen hohen Wärmegrad erleiden müssen, zu empfehlen sein. An der Luft trocknen die damit überzogenen Gegenstände langsam, dagegen rascher, wenn sie einer Temperatur von 50°C. ausgesetzt werden. Die Bereitung der Thonseife ist folgende: man giebt einer dünnen kochenden Kernseifenlösung so lange Alaun oder schwefels. Thonerdelösung zu, als noch eine Abscheidung von weisser wasserhaltender Thonerdeseife erfolgt, wäscht letztere mit heissem Wasser zur Entfernung der anhängenden Salzlösungen aus und befreit sie durch Erwärmen von ihrem Hydratwasser. Hierdurch wird sie transparent, wie Glycerinseife, und in jedem Verhältnisse in warmem Terpentinöl löslich. Mit Verlust von Terpentinöl kann man auch sofort nach dem Ausfällen und Waschen der Thonerdeseife das Hydratwasser derselben durch Erhitzen mit Terpentinöl verjagen. Wenn die Lösung dick und klar wie Damarlack geworden, ist der Lack fertig. Die geeignetste Seife ist eine gute, gelblich gefärbte, harzhaltige Kernseife. (Pharm. C.-H. **13**. 399.)

R. W. Raymond, *Production von Edelmetallen.* (Vgl. C.-Bl. 1872. 622*) in den Vereinigten Staaten von Nordamerika im Jahre 1871. Folgende Angaben beruhen, wie die früheren von RAYMOND mitgetheilten, nur theilweise auf bestimmten Ermittelungen der wirklichen Erträge und zum grossen Theile auf Schätzungen. Doch stützen sie sich mit Ausnahme jener für Idaho auf zuverlässige Nachweise und zum Theil auf die durch die öffentlichen Verkehrsanstalten ausgeführten Versendungen an Edelmetallen.

In Arizona	= 800000 Doll.		In Neu-Mexico	= 500000 Doll.
„ Californien	= 20000000 „		„ Oregon u. Washington	= 2500000 „
„ Colorado	= 4663000 „		„ Wyoming	= 100000 „
„ Idaho	= 5000000 „		„ Utah	= 2300000 „
„ Montana	= 8050000 „		an anderen Orten	= 250000 „
„ Nevada	= 22500000 „		Im Ganzen	= 66663000 Doll.

(B- u. Hüttenm.-Z. **31**. 389.)

---

* In der dort gegebenen Tabelle ist in Zeile 1 statt Colorado zu lesen: Californien.

Kleine Mittheilungen.

Uebersicht der Alkaloïde der Papaveraceen, nach den neuesten Vervollständigungen, von H. Ludwig. A. Aus Opium (von Papaver somniferum). (Schluss).

VII. Pseudomorphin, 1835 von Pelletier und Thiboumery entdeckt. 1867 von O. Hesse genauer untersucht; er ermittelte die Formel desselben zu $C_{17}H_{19}NO_4$. Feine seideglänzende Kryställchen $C_{17}H_{19}NO_4 + H_2O$ bis $4H_2O$. Es ist geschmacklos, wie auch seine Verbindungen mit Säuren. Es reagirt nicht alkalisch und neutralisirt auch die Säuren nicht. (O. Hesse, Ann. Chem. Pharm. Jan. 1867. S. 87). Nach Magendie nicht giftig; zeigt aber ähnliche Farbenreactionen wie das Morphin.

VIII. Das Porphyroxin, welches seit 1837 von E. Merck als der rothfärbende Bestandtheil des Opium bezeichnet wird, ist nach O. Hesse ein Gemenge mehrerer Basen, worunter auch Mekonidin ist. Diese von O. Hesse 1870 genauer untersuchte Basis hat die Formel $C_{21}H_{23}NO_4$. Sie ist amorph, schmilzt bei 58° und wird mit Säuren, namentlich mit verdünnter Schwefelsäure, rasch purpurroth. (Ann. Chem. u. Pharm., Jan. 1870. S. 47.)

IX. Papaverin, entdeckt 1848 von E. Merck; Formel nach O. Hesse $C_{21}H_{21}NO_4$ (Anderson hatte die Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ aufgestellt). Krystalle in farblosen zarten Prismen, welche geschmacklos sind und deren Lösung keine Wirkung auf geröthetes Lackmuspapier hat.

Es löst sich in Essigsäure auf, ohne dieselbe zu neutralisiren. Kali und Ammoniak bewirken darin eine harzige Fällung, welche bald krystallinisch wird und unlöslich im Fällungsmittel ist.

X. Kryptopin, 1867 von J. Smiles, T. und H. Smith entdeckt. (Aus 80 bis 100 Ctrn. Opium gewannen sie nur 5 Unzen salzs. Kryptopin.) O. Hesse ermittelte für dasselbe die Formel $C_{21}H_{23}NO_5$; krystallisirbar, bläut rothes Lackmuspapier und neutralisirt die stärksten Säuren. Seine Salze schmecken Anfangs bitter, hintennach brennend scharf, an Pfeffermünzöl erinnernd; sie besitzen meistens die Eigenschaft, sich aus ihren Lösungen Anfangs gallertartig auszuscheiden.

XI. Kodamin, 1870 von O. Hesse entdeckt; er stellte dafür die Formel $C_{20}H_{25}NO_4$ auf. Farblose Krystalle, die bei 126° C. schmelzen; salzs. Kodamin ist amorph und reagirt neutral. Zersetzt sich in der Hitze. Löst sich in conc. Salpetersäure mit schön dunkelgrüner Farbe; auch mit Fe_2Cl_3 färbt es sich schön dunkelgrün. (Siehe Arch. Pharm., Maiheft 1872.)

XII. Laudanin, 1870 von O. Hesse entdeckt; Formel ebenfalls $C_{20}H_{25}NO_4$; krystallisirt in farblosen sechsseitigen Prismen, reagirt alkalisch (in der weingeistigen Lösung), neutralisirt dem entsprechend die Säuren vollständig. Seine Salze schmecken ziemlich bitter. Färbt sich mit Eisenchlorid smaragdgrün und mit conc. NO_5 orangeroth. Schmilzt bei 166° C., giebt auch mit Kali- u. Natronhydrat kryst. Verbindungen. (S. a. a. O.)

XIII. Lanthopin, 1870 von O. Hesse entdeckt; Formel $C_{23}H_{25}NO_4$; weisses, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver, ohne Geschmack, verändert nicht die Farbe gerötheten Lackmuspapieres und neutralisirt nicht die Essigsäure (während Mekonidin, Kodamin, Laudamin und Codeïn damit neutrale Lösungen geben). In Weingeist kaum löslich, äusserst schwer löslich in Aether und Benzin, ziemlich leicht in Chloroform.

XIV. Protopin, 1871 von O. Hesse entdeckt. Formel $C_{20}H_{19}NO_5$; zu Kügelchen und Warzen vereinigte, farblose, äusserst kleine Prismen, bei 202° C. schmelzend. Reagirt in alkoholischer Lösung stark basisch, seine Salze schmecken bitter und gelatiniren nicht. (Arch. Pharm, Mai 1872.)

XV. Laudanosin, 1871 von O. Hesse entdeckt; Formel $C_{21}H_{27}NO_4$. Weisse, leichte, krystallinische Flocken; schmilzt bei 89° C., nicht sublimirbar. Reagirt alkalisch und neutralisirt die stärksten Säuren vollständig. Seine Salze schmecken äusserst bitter. Färbt sich nicht mit Fe_2Cl_3 (Arch. Pharm., Mai 1872).

[Das von O. Hesse 1871 im Opium vermuthete Deuteropin bedarf noch näherer Prüfung; das von Hinterberger 1851 beschriebene Opianin ($= C_{66}H_{36}N_2O_{21}$ nach alter Schreibweise) konnte von Anderson nicht wieder gefunden werden; auch das Metamorphin von Wittstein bedarf noch der sicheren Feststellung seiner Eigenthümlichkeit.

B. Aus Papaver Rhoeas.

XVI. Rhoeadin, 1865 von O. Hesse in den Samenkapseln von Papaver Rhoeas entdeckt; es kommt auch in jedem besseren Opium vor. Weisse, fast geschmacklose Prismen. Durch Säuren wird es schon in der Kälte rasch zersetzt, wobei sich die Lösung prachtvoll purpurroth färbt (das Rhöadin bildet also wohl auch einen Gemengtheil des Merck'schen Porphyroxins). Formel $C_{21}H_{21}NO_6$ (Dioxypapaverin).

Ein Umwandlungsproduct des Rhoeadins ist das krystallisirbare alkalische Rhoeaginin, $C_{21}H_{21}NO_6$.

C. Aus Chelidonium, Glaucium und Sanguinaria.

XVII. Sanguinarin (Chelerythrin); von Dana 1830 in der Wurzel von Sanguinaria canadensis, von Polex 1838, von Probst 1839 in Chelidonium majus entdeckt. Formel nach Schiel $= C_{19}H_{17}NO_4$ (Flückiger giebt $C_{17}H_{15}NO_4$). Weisse Kryställchen von brennend scharfem Geschmacke. Salze roth gefärbt.

XVIII. Chelidonin, von Polex (1838), Probst und Reuling (1839) in dem Chelidonium majus

entdeckt. Formel nach H. WILL $(C_{19}H_{17}N_3O_3 + H_2O$. Farblose Krystalle von scharfem Geschmacke. Salze sind farblos, schmecken stark bitter und scharf.

(Nach FLÜCKIGER's Uebersicht der in der Natur vorkommenden Alkaloïde der Papaveraceen und einiger künstlichen daraus dargestellten Abkömmlinge; Schweizerische Wochenschrift für Pharm. v. 29. März 1872; Arch. Pharm. [3] 1. 33.)

Zustand der Kohle im Roheisen, nach Untersuchungen von LOWTHIAN BELL, von FR. WIMMER. Bei einer Besprechung über die chemische Zusammensetzung des Roheisens, in einer Sitzung des Instituts der Bergbauingenieure, kam die Rede auf die wichtigen Untersuchungen LOWTHIAN BELL's über die chemischen Phänomene des Eisenschmelzens. BELL's Ansichten über den Charakter der Kohle, wie sie in den verschiedenen Roheisensorten vorgefunden wird, stellen sich sehr verschieden von denjenigen heraus, welche seit langer Zeit von den Chemikern und Metallurgen darüber gehegt worden sind, — und da sie vielleicht nicht allgemein bekannt sein dürften, so möchte es angemessen erscheinen, die Resultate, welche derselbe mit seinen Experimenten erzielte, hier zu wiederholen. Es mag fast überflüssig erscheinen, zuvor hier noch einmal zu constatiren, dass nach den bisher gehegten Ansichten die verschiedenen Roheisensorten, als: Giessereiroheisen, halbirtes Roheisen zum Frischen und weisses Roheisen, wie sie beim Hohofenprocesse erzeugt werden, abhängig von dem verschiedenen Zustande der diesem Roheisen beigemengten Kohle sind, und wie namentlich bei dem grauen Giessereiroheisen die Kohle theilweise als Graphit in demselben enthalten und beim Erkalten des geschmolzenen Eisens in Krystallen bemerkbar ist, während das weisse Roheisen eine vollkommen chemische Verbindung des Eisens mit der Kohle bildet.

Die Schlüsse, welche BELL aus seinen Experimenten zieht, sind folgende: Welcher Art die Veränderung, wenn eine solche in dem flüssigen Roheisenmetalle stattfindet, sein mag, kann vielleicht Niemand behaupten, aber so weit wie dessen Zusammensetzung nach dem Erstarren festgestellt ist, würde es doch schwierig sein, irgend welchen Wechsel in seinem physikalischen Ansehen bei seiner Veränderung, entweder hinsichtlich des Gehaltes an Kohle oder hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung zu bemessen; — nur die Verschiedenheit der Temperatur vermag und wird wahrscheinlich alles darauf bezügliche erklären. Diese Schlussfolgerungen Bell's bieten jetzt eine neue Ansicht über diesen Gegenstand dar, die so verschieden von den darüber bisher gehegten Ideen ist, dass es wohl gerathen sein möchte, einige von den Schritten, durch welche sie erreicht worden sind, anzugeben, und können wir deshalb nicht besser verfahren, als seine eigenen Worte hier anzuführen.

„Da es Regel ist, wenn bei einem Hohofen zu verschiedenen Zeiten Roheisen von einer besonderen Qualität erzeugt werden soll, eine kleinere Quantität Erz auf ein gegebenes Gewicht Brennmaterial zu setzen, insofern Giessereiroheisen verlangt wird, als wenn die Absicht vorliegt, Roheisen für den Frischprocess zu erzeugen: so mag aus dieser Art der Behandlung geschlossen werden, dass die höheren Nummern, welche mit Nr. 1 beginnen, eine intensivere Temperatur bedingen, als die niederen Sorten, und dass in Folge der grösseren Hitze es nicht unwahrscheinlich sein dürfte, wenn dadurch einige Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung des Productes eintreten. Da bei dem Hinblicke auf die erste dieser Voraussetzungen kein Zweifel bleibt, dass eine gegebene Quantität Brennmaterial bei der verminderten Leistung, die ihr auferlegt ist, ihre Leistungsfähigkeit entsprechend dadurch zeigt, dass sie die Temperatur erhöhet: so muss hier angeführt werden, dass sich diese Ansicht bei der Beobachtung wirklich bestätigt. Mit Rücksicht auf die zweite ist nur eine Meinung vorwaltend, nämlich die: „je reicher das Eisen ist", wie man zu sagen pflegt, das bedeutet, je näher es sich Nr. 1 anschliesst, desto mehr Kohle hat es aufgenommen und desto grösser ist der Antheil Kohle im unvereinigten oder graphitischen Zustande. BELL's calorische Experimente, welche dazu bestimmt waren, den wirklichen Belauf der Unterschiede in der Temperatur bei der Bildung der verschiedenen Roheisensorten festzustellen, sind zwar nicht ganz genügend, aber er war doch im Stande, bei Herabstimmung der Temperatur des Gebläsewindes bei einem von den Hohöfen zu Clarence das Product von Eisen Nr. 4 bis zu halbirtem und weissem Eisen herabzubringen, und bei Steigerung der Temperatur das Eisen Nr. 4 wiederum herzustellen. Als Beweis, dass der chemische Charakter der Kohle in den verschiedenen Roheisensorten nicht eben variirt, führt er die nachfolgenden Analysen an, welche unter seiner Leitung gemacht worden sind. Wenn man sich auf diese Ergebnisse der Analysen verlassen darf, so kann nicht behauptet werden, dass die Kohle, weder durch grössere Quantität, noch durch besondere Form Ursache der Verschiedenheit zwischen weissen oder anderen Eisensorten sei. Die Folgerung, welche Vf. aus der Belehrung durch diese Analysen herzuleiten geneigt sein möchte, ist die, dass der Zustand des Eisens in Rücksicht auf seine sog. Weichheit innerhalb gewisser Grenzen völlig unabhängig von dessen chemischer Zusammensetzung ist. (Diese Annahme ist indess dadurch beschränkt, dass der Schwefel, wie bekannt, ein halbirtes Eisen oder weisses Eisen veranlassen kann, während es im anderen Falle einen anderen Charakter gehabt haben würde.) Die zweite Folgerung, welche nach dem Vorhergehenden daraus gezogen werden kann, ist die, dass, wenn die Zusammensetzung des Eisens auf seine Qualität keinen Einfluss übt, nichts anderes übrig bleibt, als anzunehmen, dass die Veränderlichkeit des Eisens nur allein von der Temperatur abhängig ist. Im flüssigen Zustande betrachtet Vf. die Kohle als völlig vom Eisen angenommen an, so dass sie auf dasselbe die Eigenschaft der Schmelzbarkeit überträgt, die mit unter der für das reine Eisen erforderlichen Schmelztemperatur liegt.

Wenn nun während der weiteren Behandlung das Eisen zu einer niederen Temperatur herabgekommen ist und die Erstarrung eintritt, so greift zwar, wie Vf. glaubt, die Krystallisation Platz und scheidet die nicht vereinigten graphitischen Theilchen aus, aber sie sind so klein und unsichtbar, dass in Folge dessen das Eisen weiss erscheint. Wenn indess im anderen Falle der Hohofen bei sehr hoher Temperatur betrieben wird, krystallisirt das ausserordentlich erhitzte Eisen in sehr grossen Rauten, wobei die Kohle sich ausdehnt und den Zustand deutlicher Platten oder Schalen annimmt."

Um diese Annahmen zu constatiren, experimentirte L. Bell beim Hohofen selbst. In der Düsenebene findet der Fokus der grössten Hitze statt, die sich von da an aufwärts rasch vermindert. Bei 6 Fuss über den Düsen ist die Temperatur indess noch beinahe Weissgluth und demnach hoch genug, um Roheisen zu schmelzen. Er erwartete, dass das Roheisen an diesem Punkte schmelzen und der höheren Hitze des Heerdes nicht ausgesetzt, weiss sein dürfte. Diese Annahme bewährte

Bestandtheile des Eisens.	Clarence Nr. 1.	Clarence Nr. 1.	Clarence Nr. 1.	Clarence Nr. 3.	Clarence Nr. 4.	Clarence Nr. 4.	Clarence Weiss.	Clarence Weiss.	Wear Weiss.
Eisen nach der Differenz	92.913	92,290	92,601	92,550	93,003	92,722	93,181	93,004	90,908
Phosphor	1,502	1,174	1,388	1,570	1,480	1,676	1,818	1,134	1,554
Schwefel	0,071	0,053	0,063	0,108	0,072	0,023	0,199	0,016	0,209
Silicium	1,683	0,585	1,634	1,372	1,531	1,353	0,640	0,900	2,025
Graphit	2,282	2,722	2,502	2,758	2,504	2,686	2,209	2,472	2,539
Kohle, chem. geb. . .	0,789	1,149	0,969	0,722	0,790	0,920	0,993	1,014	0,745
Schlacke	0,760	1,027	0,893	0,920	0,620	0,620	0,960	1,460	2,020
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Kohle, zusammen . .	3,071	3,871	3,471	3,480	3,294	3,606	3,202	3,486	3,284

sich als richtig, denn während der Hohofen regelrecht Eisen Nr 3 producirte, erhielt er 6 Fuss über den Düsen Eisen, welches vollkommen weiss war.

Die wohl bekannte Thatsache, dass weisses Roheisen, sehr langsam abgekühlt, grau wird, berücksichtigend, hat er einen grossen Würfel, 3 Fuss nach jeder Seite gemessen, von weissem Eisen giessen lassen, und diesen sehr langsam abgekühlt. Beim Zerschlagen dieses Würfels fand man die Aussenseite weiss und dagegen nach der Mitte zu vom halbirten bis zum grauen Zustande übergehend. Systematisch von diesem Blocke in regelrechter Reihe genommenen Proben wurden geprüft und dabei durch die ganze Masse im Wesentlichen gleiche Kohlenquantität und gleicher Zustand der Kohle gefunden.

„Wenn bei der namhaften Zahl der Proben von dem grossen Würfel sowohl die ganze Quantität der Kohle, als auch die Gewichtsangabe der mit dem Eisen vereinigten und unvereinigten Kohle nicht ganz übereinstimmt: so muss auf die beim Experimentiren vorkommenden Irrthümer ein gut Theil davon gerechnet werden. Vf. ist zwar geneigt, Percy darin beizustimmen, wie es unwahrscheinlich, dass die Hervorbringung einer Art des Eisens von der Zersetzung eines anderen durch Temperatur abhängt; aber er fühlt sich veranlasst, den Schluss, den dieser Autor Anstand nimmt als auf Wahrheit beruhend zu betrachten, zu bestätigen, nämlich: dass die Verschiedenheit der Temperatur Alles zu erklären vermöge und dieses wahrscheinlich auch thun werde.

Von der Thatsache, dass die vereinigte Kohle oder vielmehr die mit dem Eisen innig verbundene Kohle lösbar ist, während die graphitische oder nicht vereinigte Kohle in Salzsäure sich nicht auflöst, hängt die Methode der chemischen Analysen ab, durch welche diese verschiedenen Zustände der Kohle bestimmt werden. Es ist auch eine allen Chemikern bekannte Thatsache, dass weisses Roheisen sich in Salzsäure ohne Rückstand auflöst, wodurch sich die Abwesenheit der unvereinigten Kohle zu bestätigen scheint, — während das graue oder Giessereiroheisen, in gleicher Art behandelt, einen Rückstand von Kohle lässt, welcher bei der Verbrennung Kohlensäure liefert. Wenn man auch voraussetzt, dass L. Bell's Methoden des Analysirens genaue Resultate geliefert haben, so ist doch zu beachten, dass seine Experimente nur mit Roheisen von den Clevelandöfen angestellt worden sind, die ihre besonderen Eigenthümlichkeiten haben; mithin nicht ausgedehnt genug erscheinen, um die daraus gezogenen Schlussfolgerungen zu rechtfertigen, die den vorhin gefassten Ideen geradezu entgegenstehen; worauf sich indess erwiedern lässt, dass die Grundsätze bezüglich der Reduction des Eisens in den Hohöfen unveränderlich und auf alle Zustände des Hohofenbetriebes anwendbar sind.

Ungeachtet der hohen Stellung, die L. Bell als eine Autorität hinsichtlich des Eisenschmelzens einnimmt, wollen wir doch, bevor wir seine Schlussfolgerungen annehmen, noch andere weiter ausgedehnte Experimente erwarten, die entweder seine Annahmen verwerfen oder sie mit den verschiedenen Thatsachen in Einklang bringen, bis dahin aber bei den bisherigen Annahmen der Chemiker und Metallurgen beharren. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. 31. 380.)

Technische Notizen.

Der Zuckerkalk als Binde- und Lösungsmittel für Leim behufs Anfertigung von flüssigem Leim, von C. PUSCHER. Eine Auflösung von 1 Thl. Meliszucker in 3 Thln. Wasser ertheilt, auf Papier gestrichen, diesem weder Glanz noch Bindekraft, denn der getrocknete Anstrich haftet beim Anfeuchten nicht an den Fingern; fügt man jedoch der Zuckerlösung den vierten Theil des angewandten Zuckers Kalkhydrat (abgelöschten Kalk) hinzu, erwärmt auf 50—60° R. und schüttelt die Mischung während einige Tage dauernder Maceration öfters um, so hat sich der grösste Theil des Kalkes gelöst und die klare, vom Kalkabsatze abgegossene, dicklich gewordene Lösung verhält sich wie Gummischleim, ihre Anstriche besitzen Glanz und Bindekraft. Lässt man 3 Thle. zerkleinerten Leim in 12—15 Thln. dieser Zuckerkalklösung aufquellen, so löst sich beim Erwärmen der Leim rasch auf und bleibt nach dem Erkalten flüssig, ohne dabei seine Bindekraft, wie dieses bei der Behandlung des Leimes mit Säuren der Fall ist, einzubüssen. Je nach der Zusatzmenge von Zuckerkalk lassen sich alle Consistenzen herstellen. Die stärkeren Leime behalten ihre trübe Farbe, die dünnen dagegen klären sich beim Stehenlassen. Auch weisser Leim (Gelatine) löst sich ohne vorheriges Aufquellen in Zuckerkalklösung zu flüssigem Leim auf, ja selbst auch solcher, der durch längeres Lager im heissen Wasser unlöslich geworden ist. Diese Leime besitzen eine ausserordentliche Bindekraft und lassen vielseitige Verwendung zu. Nur da dürfen sie nicht gebraucht werden, wo Farben, welche durch den Kalkgehalt derselben sich verändern, wie z. B. Chromgelb, Pariserblau, Zinkgrün, Behringersgrün, Carmin und Carmoisinlacke in Anwendung kommen. Das aus der Phenylsäure bereitete Ponceau wird dagegen in eine sehr schöne Carminfarbe verwandelt. Beim Auflösen des Leimes durch Wärme in der Zuckerkalklösung entsteht ein starker Leimgeruch, der jedoch durch Zusatz von einigen Tropfen Lavendelöl beseitigt werden kann. Auch eine kleine Beimischung von 2—3 p. c. Glycerin ist rathsam. Die Einwirkung der Kohlensäure beim Aussetzen des Leimes an die Luft geht sehr langsam vor sich und ist erst nach längerer Zeit durch weisse Ansätze bemerkbar, ohne dabei nachtheilige Einflüsse auf die Bindekraft und Conservirung des Leimes auszuüben. (Bayr. Ind.- u. Gew.-Bl. 1872. 242.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Hierbei eine literarische Beilage von **C. W. Kreidel's** Verlag in Wiesbaden.

№ 50. **Chemisches Central-Blatt.** 11. December 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Dunker, Ueber die Benutzung tiefer Bohrlöcher zur Ermittelung der *Temperatur des Erdkörpers* und die deshalb in dem Bohrloche 1 auf Steinsalz zu Sperenberg angestellten Beobachtungen. (Zeitschr. für B.-, Hütten- und Salinenwesen **20**. 206.)

Becquerel, Ueber den *solaren Ursprung der atmosphärischen Elektricität.* (C. r. **75**. 1045.)

Jac Myers, Ueber das *Reguliren der Gasflammen* für Temperaturen höher als der Siedepunkt des Quecksilbers. Der Apparat des Vf's. ist eine Modification des Schlösing'schen, indem statt des Quecksilberreservoirs ein Luftreservoir aus vier 15 Cmtr. langen und 2 Cmtr. im Lichten weiten, neben einander gelegenen Glasröhren eingesetzt war. In der obersten Wand eines eisernen, gut schliessenden Luftbades befand sich an der Thürseite ein Schlitz zur Einführung des Instrumentes in den Raum des Bades, und dieses wurde erhitzt mittels Leuchtgas, das unter beliebigem Drucke ausströmen konnte. Wenn nun das Bad zu einer gewissen hohen Temperatur, z. B. 250° C., erhitzt werden sollte, war die dazu erforderliche Gasmenge zu gross, als dass der Apparat sie zu reguliren vermochte, da die Distanz zwischen der Zufuhrröhre des Gases und dem Kautschukkäppchen zu gross gemacht werden musste. Dieser Umstand rührte von dem grossen Wärmeverluste der nicht erhitzten Wände her, da, um das Luftbad zu der Siedetemperatur des Quecksilbers zu erhitzen, eine ungeheure Gasmenge erfordert wurde. Vf. musste deshalb das Gas unter einem grösseren Drucke ausströmen lassen und konnte auf solche Weise mittels 4 Bunsen'scher Brenner die Temperatur auf 350° C. bringen; mittels 5 Brenner gelang es, dieselbe bis auf 362° zu steigern. Hiernach leuchtet es wohl ein, dass man ein solches Instrument für Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des Quecksilbers nicht gebrauchen kann, ebenso wenig wie die von JEANNÉL und MARTENSON construirten Regulatoren (C.-Bl. 1872. 497. 513). Wenn ein Luftbad so dargestellt werden kann, dass dem Wärmeverluste der nicht erhitzten Wände Einhalt gethan wird, so könnte vielleicht der modificirte Schlösing'sche Apparat mit etwas grösseren Dimensionen für die regulirenden Theile zur Erzielung constanter hoher Temperaturen benutzt werden. (Ber. Chem. Ges. **5**. 859.)

3. Anorganische Chemie.

Rammelsberg, Ueber die *unterphosphorigen Salze.* (Berl. Akad.-Ber. 1872. 571.)

Clève und Höglund, Ueber die *Yttrium-* und *Erbiumverbindungen.* Fortsetzung. (Bull. Soc. Chim. **18**. 289.)

H. Violette theilt mit, dass er in einem gewöhnlichen Ofenfeuer ohne Gebläse *Platin geschmolzen* habe. Zur Seite eines Schornsteines von 30 Mtr. Höhe und 1,2 Mtr. Durchmesser, in welchen die Feuerkanäle von 8 Dampfkesselfeuerungen einmündeten, errichtete er einen kleinen Ofen von Mauerwerk, dessen äusseres Volumen etwa 1 Cubikmtr. betrug;

der Rost bestand aus beweglichen Eisenstäben und hatte eine quadratische Fläche von 0,3 Mtr. Seite. Die Capacität des Raumes betrug 45 Liter; der Fuchs, welcher die Verbindung mit dem erwähnten Schornsteine herstellte, hatte einen Querschnitt von 0,2 Mtr. Seitenlänge. Die Hitze in diesem Ofen war so stark, dass gewöhnliche Tiegel schmolzen u. selbst Hesse'sche Tiegel erweichten. Als er in einen Hesse'schen Tiegel einen aus Kohle gefertigten Tiegel einsetzte und 50 Grm. Platin hineingab, war der Hesse'sche Tiegel zum Theil geschmolzen, der Kohletiegel aber unversehrt geblieben; im Innern des letzteren zeigte sich das Platin vollständig zu einem Regulus zusammengeschmolzen. — **Dumas** wirft hierbei die Frage auf, ob das Platin hierbei nicht möglichen Falls Spuren von Kohlenstoff, Silicium oder Schwefel enthalten haben könne, Substanzen, die seinen Schmelzpunkt wesentlich erniedrigt haben würden. (C. r. **75**. 1027.)

H. Debray, Ueber den *Cassius'schen Goldpurpur*. Vf. betrachtet diese Verbindung als einen Lack der Zinnsäure oder Metazinnsäure, gefärbt durch fein vertheiltes Gold. Der Farbstoff dieses Lackes, das Gold, ist in seinem gewöhnlichen Lösungsmittel, in Quecksilber, ebenso unlöslich geworden wie die Farben beim Fixiren in der Färberei in ihrem gewöhnlichen Lösungsmittel, dem Wasser. Vf. stützt diese Ansicht auf folgenden Versuch. Wenn man eine gemischte Lösung von Zinnchlorid und essigs. Natron kocht, so schlägt sich Zinnoxyd nieder, bringt man dann in die noch warme Flüssigkeit ein wenig Goldchlorid und darauf oxalsaures Kali, so wird ersteres sofort reducirt, eine geringe Menge des Metalles setzt sich an der Glaswand ab, aber der bei weitem grössere Theil schlägt sich auf dem Zinnoxyd nieder, welches in Folge dessen die gewöhnliche Farbe des Goldpurpurs annimmt. Auf ganz ähnliche Weise lässt sich auch die Thonerde färben, wenn man in eine Flüssigkeit, welche Thonerde suspendirt enthält, Goldchlorid, etwas essigs. Natron und oxals. Kali bringt und kocht. Diese beiden Lacke lassen sich, in Wasser vertheilt, mehrere Stunden lang mit Quecksilber schütteln, ohne dass sie ihre Farbe verlieren. Die Vorschriften zur Darstellung des Goldpurpurs weichen von der Art, wie die obigen Lacke erzeugt worden sind, nur darin ab, dass man das Oxyd und das fein vertheilte Gold zu gleicher Zeit fällt. Ist nach dem Obigen die Nichtextrahirbarkeit des Goldes aus dem Lacke durch Quecksilber erklärt, so bleibt nur noch die Löslichkeit des feuchten Lackes in Ammoniak zu erklären übrig. Man weiss, dass das kalt gefällte Zinnoxyd im feuchten Zustande in Ammoniak löslich ist, dass es aber seine Löslichkeit durch verschiedene Umstände, z. B. durch Temperaturerhöhung und namentlich durch Austrocknung verliert. Dies sind dieselben Einflüsse, welche auch dem Goldpurpur seine Löslichkeit rauben. Uebrigens ist zu bemerken, dass die ammoniakalische Lösung, welche im reflectirten Lichte trübe erscheint, langsam metallisches Gold absetzt, während das Zinnoxyd fast ganz in Lösung bleibt. (C. r. **75**. 1025.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

Is. Pierre und **Ed. Puchot**, Neue Untersuchungen über die *Valeriansäure* und über deren Darstellung im Grossen. Die durch Oxydation von Amylalkohol erzeugte Valeriansäure siedet im Zustande höchster Concentration bei 178° unter einem Drucke von 760 Mmtr. Ihre Dichte ist bei 0° 0,947, bei 54,65° 0,8972, bei 99,9° 0,8542 und bei 147,5° 0,8095. Sie enthält 1 Aeq. Wasser, welches ihr durch Destillation allein nicht entzogen werden kann. Mit überschüssigem Wasser erhält man ein Gemenge, welches ziemlich regelmässig zwischen 99,8 und 100° siedet; die Dämpfe verdichten sich zu zwei Schichten, deren untere eine wässerige Lösung von Valeriansäure und deren obere Valeriansäurehydrat ist. Das Volumenverhältniss dieser beiden Schichten ist 23 : 77. Die Valeriansäure lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes in demselben Sinne ab, wie krystallisirter Zucker, während der Amylalkohol die umgekehrte Wirkung giebt. Der Valeriansäurebutyläther lenkt das Licht in demselben Sinne ab, wie Zucker, aber etwas schwächer als Valeriansäure. Am stärksten dreht der Valeriansäureamyläther und ungefähr ebenso stark wie eine Zuckerlösung von 6,6 p. c. Gehalt. (C. r. **75**. 1005.)

Is. Pierre und **Ed. Puchot**, Neue Untersuchungen über die *Buttersäure*. Die durch Oxydation des reinen Gährungsbutylalkohols erhaltene Buttersäure enthält im Zustande höchster Concentration 1 Aeq. Wasser, mit welchem sie regelmässig bei 155,5° unter einem Drucke von 760 Mmtr. destillirt. Ihre Dichte beträgt bei 0° 0,9697, bei 52,6° 0,916, bei 99,8° 0,8665 und bei 139,8° 0,822. Sie wirkt nicht merklich auf das polarisirte Licht. Ihr Barytsalz hat die Zusammensetzung $C_8H_7O_3,BaO$; das Silbersalz $C_8H_7O_3,AgO$. Der Buttersäureäthyläther siedet bei 113° (760 Mmtr.) und hat die Dichten: bei 0° 0,89, bei 18,8° 0,871, bei 55,6° 0,831 und bei 100,1° 0,7794. Der Buttersäuremethyläther siedet bei 93° (760 Mmtr.) und hat die Dichten: bei 0° 0,9056, bei 38,65° 0,8625 und bei 78,6° 0,815. (C. r. **75**. 1006.)

C. Bischoff, Zur Kenntniss der *Chlorderivate des Acetons*. Vf. erhielt im Widerspruche mit den Angaben von Borsche und Fittig (C.-Bl. 1865. 455) durch Behandlung von Aceton mit Chlorgas *Monochloraceton*, welches bei 118—121° siedete. Durch Digeriren desselben

mit starker Blausäure unter Zusatz von Alkohol wurde *Monochloraceton-Cyanwasserstoff*,
$CH_2Cl—C—CH_3$,
 ／ ＼ erhalten. Als man dieses darauf mit starker wässriger Salzsäure digerirte,
OH CN
wurde eine in Alkohol und Aether lösliche, krystallisirende Säure, *Monochloracetonsäure*,
$CH_2Cl—C—CH_3$
 ／ ＼ erhalten. Aus ihr stellte Vf. das Natron-, Ammon-, Bleisalz und den
OH $COOH$
Aethyläther dar. In die Monochloracetonsäure lässt sich nach weiteren darüber angestellten Versuchen an Stelle des Cl durch Cyankalium Cyan einführen und somit ist die Synthese einer Säure wahrscheinlich gemacht, welche der Oxypyroweinsäure isomer wäre. Von der Möglichkeit der Bildung dieser Säure hat sich Vf. bereits überzeugt. (Ber. Chem. Ges. **5**. 863.)

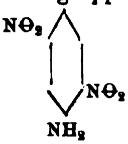
C. Scheibler, Ueber die *Quercit-Schwefelsäure* und einen daraus abgeschiedenen, vom *Quercit verschiedenen Zucker*. Uebergiesst man fein gepulverten Quercit mit conc. Schwefelsäure und erwärmt auf dem Wasserbade, so löst sich derselbe ohne Gasentwickelung und ohne jede, oder fast ohne jede Färbung auf. Verdünnt man nach einiger Zeit der Erwärmung mit Wasser, sättigt mit kohlensaurem Barium und filtrirt, so erhält man das leicht lösliche Bariumsalz der Quercitschwefelsäure, welches nicht krystallisirt, sondern zu einem Syrup eintrocknet. Aus demselben erhält man durch genaue Zerlegung mit Schwefelsäure die freie Quercitschwefelsäure, eine farblose, stark saure Flüssigkeit, deren Lösung ohne Zersetzung auf dem Wasserbade eingedampft werden kann. Diese Säure konnte nicht krystallisirt erhalten werden, und ebenso wenig gelang es, krystallisirende Salze derselben darzustellen. — Wenn man eine wässrige Lösung des Bariumsalzes in ein Rohr einschliesst u. einige Zeit auf 120—125° erhitzt, so zerlegt es sich unter Abscheidung von schwefelsaurem Barium, während sich in der Lösung neben freier Schwefelsäure ein Zucker findet, der nicht Quercit ist. Derselbe krystallisirt in Form kleiner glänzender Nadeln oder Prismen. Es erscheint dem Vf. nicht unwahrscheinlich, dass dieser vom Quercit sich abscheidende Zucker mit dem Mannit oder Dulcit identisch, also durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser aus dem Quercit entstanden ist. (Ber. Chem. Ges. **5**. 845.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

C. Graebe, Ueber einen *neuen, dem Anthracen isomeren Kohlenwasserstoff*. Von den festen Kohlenwasserstoffen, welche man bei der Behandlung des Rohanthracens mit Lösungsmitteln im Filtrate gemengt erhält, ist es **Glaser** gelungen, einen zu isoliren. Graebe hat diesen genauer untersucht und dafür die Formel $C_{14}H_{10}$ festgestellt. Es kommen demnach im Steinkohlentheere zwei isomere Kohlenwasserstoffe von dieser Formel vor. Die neue Verbindung steht aber in keiner Beziehung zu dem *Photen* von Fritzsche (C.-Bl. 1869. 408), welches nach des Vf's. Ansicht wahrscheinlich auf ein unreines Anthracen zurückzuführen ist. Der neue Kohlenwasserstoff hat im Aeusseren grosse Aehnlichkeit mit Anthracen, krystallisirt in Tafeln und zeigt die blaue Fluorescenzerscheinung, schmilzt bei 105° und siedet bei 340° (Quecksilberfaden ganz im Dampfe). In kaltem Alkohol löst er sich wenig, reichlicher in heissem; in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff ist er leicht löslich. Er lässt sich weniger gut wie Anthracen sublimiren. Dampfdichte 6,28 (ber. 6,16). Mit Pikrinsäure giebt er eine in grossen langen, röthlichgelben Nadeln krystallisirende Verbindung, $C_{14}H_{10} + C_6H_2(NO_2)_3OH$. Mit Chromsäure oxydirt, liefert er ein Chinon $C_{14}H_8O_2$. Mit conc. Salpetersäure wird letzteres, selbst bei anhaltendem Kochen, nicht nitrirt, wohl aber durch ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure, wobei sich ein Dinitrochinon, $C_{14}H_6(O_2)(NO_2)_2$, bildet; durch Zinkstaub und Natronlauge wird es reducirt: Während unter gleichen Umständen das Anthrachinon sofort mit schön rother Farbe in Lösung geht, tritt bei dem neuen Chinon zuerst eine grüne Farbe auf, die sich bei weiterer Reduction in eine schmutzigrothe verwandelt. Auch bei der Oxydation an der Luft beobachtet man diese Farbenwandlung, nur in umgekehrter Reihenfolge. Schliesslich scheidet das Chinon sich wieder aus. — Während hiernach der neue Kohlenwasserstoff in Bezug auf Chinonbildung grosse Analogie mit dem Anthracen zeigt, verhält er sich gegen Salpetersäure und Schwefelsäure abweichend. Im ersten Falle erhält man eine gelbe Nitroverbindung, $C_{14}H_9NO_2$, und mit letzterer eine Sulphosäure, deren Barytsalz die Formel $(C_{14}H_9SO_3)_2Ba$ hat. (Ber. Chem. Ges. **5**. 861.)

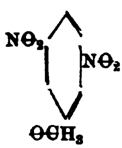
H. Salkowski, Ueber die Zersetzung der *nitrirten Anisole durch Ammoniak und die Constitution des Triamidobenzols* (vergl. C.-Bl. 1872. 676 und 711). Dinitroanisol wird von wässrigem oder alkoholischem Ammoniak weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Kochen angegriffen. Dagegen wird es durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren mit Leichtigkeit in *Dinitroanilin* übergeführt. Letzteres kommt in seinem Aeusseren, in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel, sowie im Schmelzpunkte (175°), welcher sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig nicht ändert, mit dem

einzigen bisher bekannten (C.-Bl. 1871. 423) Dinitroanilin überein. Es geht wie dieses durch Behandlung mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung in das einzige bisher bekannte Dinitrobenzol vom Schmelzpunkte 87° über. (Des Vf's. Beobachtungen weichen nur insofern von denen Rudnew's ab, als eine alkoholische Lösung von salpetriger Säure schon bei Zimmertemperatur das (in Alkohol schwer lösliche) Dinitroanilin im Verlaufe einiger Stunden in reichlicher Menge unter Stickgas-Entwicklung und Bildung von Dinitrobenzol auflöst.) Mit der Untersuchung des durch Zinn und Salzsäure entstehenden Reductionsproductes ist Vf. noch beschäftigt. Aus diesen Thatsachen lassen sich nun folgende Schlüsse ziehen. Sieht man die Para- (1,4) Stellung des Dinitrobenzols als bewiesen an, so folgt aus der Ueberführung des Dinitroanilins in Dinitrobenzol zunächst die Para-Stellung der Nitrogruppen in ersterem, und da es nur ein Dinitroanilin mit Para-Stellung der Nitrogruppen geben kann, auch die einzig mögliche Formel

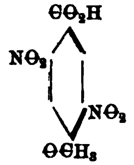


für das bisher bekannte Dinitroanilin. Derselbe Schluss gilt nun auch für das Dinitroanisol, die Dinitroanissäure und die aus letzterer sich herleitenden Substanzen Dinitroamidobenzoësäure (Chrysanissäure), Dinitroparaoxybenzoësäure, Triamidobenzoësäure und Triamidobenzol. Da nun den beiden Seitenketten der Anissäure unzweifelhaft ebenfalls die Para-Stellung zukommt, so haben wir für die genannten Körper folgende einzig mögliche Formeln:

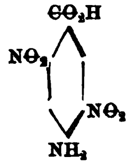
Dinitroanisol



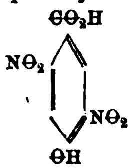
Dinitroanissäure



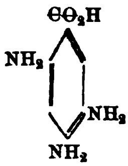
Chrysanissäure



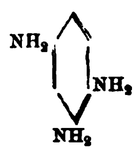
Dinitroparaoxybenzoësäure



Triamidobenzoësäure



Triamidobenzol



Dem Triamidobenzol kommt also die Stellung 1, 2, 4 zu. Vf. erwähnt bei dieser Gelegenheit, dass dasselbe Dinitroanisol durch Behandlung mit einem Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure leicht und vollständig in Trinitroanisol übergeführt werden kann. Dieses Trinitroanisol ist identisch mit dem einzigen bekannten, welches bekanntlich als Pikrinsäure-Methyläther aufzufassen ist, weil es durch Kalihydrat in Pikrinsäure und durch Ammoniak in das auch aus Pikrylchlorid darstellbare Pikramid übergeführt wird. Wo nun auch die dritte Nitrogruppe in das Dinitroanisol eintreten mag, immer stehen die drei Nitrogruppen zu einander in der Stellung 1, 2, 4, welche ihnen sonach auch in der Pikrinsäure zukommt. Vf. giebt diese Resultate seiner Untersuchungen vor Beendigung derselben, namentlich mit Rücksicht auf die von Zincke und Sintenis (C.-Bl. 1872. 756) kürzlich ausgesprochene Ansicht, worüber man das Original vergleiche. (Ber. Chem. Ges. **5**. 872.)

C. Liebermann, *Monooxyanthrachinon* und *Anthraflavinsäure*. Durch diese neuen Untersuchungen mit verschiedenem Materiale bestätigt Vf. durchweg die früher von Graebe und ihm erhaltenen Resultate. Es ist ihm indess nicht gelungen, den Grund der abweichenden Zahlen, zu denen Schunk (C.-Bl. 1871. 275), Perkin (C.-Bl. 1871. 781) u. neuerlich auch Auerbach gelangt sind, aufzufinden. (Ber. Chem. Ges. 5. 868.)

H. Wichelhaus, Ueber *Phenochinon*. Vor Kurzem hat Vf. die Entstehung eines eigenthümlichen Oxydationsproductes, Phenochinon genannt, beschrieben (C.-Bl. 1872. 340). Eine weitere Untersuchung hat gezeigt, dass die dort gegebene Formel $\Theta_{18}H_{14}\Theta_4$ richtig ist. Ferner fand sich, dass bei der Entstehung des Körpers aus Phenol und Chinon nicht nur Chinhydron, sondern auch Hydrochinon gebildet wird. Die rothen Nadeln, in denen das Phenochinon erhalten wird, färben sich auf Zusatz von Kali blau, von Baryt oder Ammoniak grün und verändern sich im völlig reinen Zustande von selbst, indem sie sich zum Theil mit kleinen schwarzen Punkten bekleiden und einen deutlichen Phenolgeruch annehmen. Analoge Verbindungen liefern auch die mehrwerthigen Phenole, die sich vom Benzol ableiten. *Pyrogallussäure* giebt mit Chinon einen Körper von der Zusammensetzung $\Theta_{18}H_{14}\Theta_6$ in Form ziegelrother, matter oder glänzender, in Wasser unlöslicher, bei 200° noch nicht

schmelzender Nadeln, welche Vf. *Pyrogallochinon* nennt und deren Entstehung nach der Gleichung

$$\underset{\text{Chinon}}{2\,C_6H_4O_2} + \underset{\text{Pyrogalluss.}}{2\,C_6H_6O_3} = \underset{\text{Hydrochinon}}{C_6H_6O_2} + \underset{\text{Pyrogallochinon}}{C_6H_4[O.O.C_6H_3(OH)_2]_2 C_{18}H_{14}O_8}.$$

erfolgt. Das Pyrogallochinon wird durch Alkalien unter Rothfärbung zersetzt; mit Ammoniak erhält man eine prächtig blaue Lösung, die aber bald missfarbig wird. — Durch Oxydation der Pyrogallussäure mittels Chromsäure erhält man ein dem Pyrogallochinon ähnliches, aber nicht gleiches Product von der Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_9$. Dasselbe enthält 1 Atom Sauerstoff mehr als das Pyrogallochinon und demgemäss schreibt ihm Vf. die Constitutionsformel

$$HO.C_6H_3[O.O.C_6H_3(OH)_2]_2 = C_{18}H_{14}O_9$$

zu und ertheilt ihm den Namen *Purpurogallin*, welchen Aimé Girard vor einigen Jahren (C.-Bl. 1870. 190) einem mittels Silbernitrat oder Kaliumpermanganat und Schwefelsäure erhaltenen Oxydationsproducte der Pyrogallussäure gegeben hat, obwohl dieser Chemiker aus seinen Analysen die Formel $C_{12}H_{16}O_9$ ableitet.

Das *Hydrochinon* giebt, wie bekannt, mit Oxydationsmitteln dasselbe Product wie bei Einwirkung von Chinon, nämlich Chinhydron. Dies erklärt sich daraus, dass die erste Phase der Oxydation (wie bei Phenol selbst) eben in der Bildung von Chinon besteht, während die Bildung der Pyrogallussäure als erstes Oxydationsproduct Oxychinon giebt. Will man die ähnliche Natur der Producte auch in den Formeln hervortreten lassen, so muss man für das Chinhydron nicht $C_{12}H_{10}O_4$, sondern $C_{18}H_{14}O_6$ annehmen. Dann erhält man:

1. $C_{18}H_{14}O_4 = C_6H_4[O.OC_6H_5]_2$.
Phenochinon.

2. $C_{18}H_{14}O_6 = C_6H_4[O.O.C_6H_4.OH]_2$
Chinhydron.

3. $C_{18}H_{14}O_8 = C_6H_4[O.O.C_6H_4(OH)_2]_2$
Pyrogallochinon.

4. $C_{18}H_{14}O_9 = HO.C_6H_3[O.O.C_6H_4(OH)_2]_2$
Purpurogallin.

Vf. zeigt, dass der Annahme der obigen Formel für das Chinhydron nichts entgegensteht. Weitere Versuche ergaben, dass alle Phenole der aromatischen Reihe, z. B. Kresol, Thymol, Resorcin, α- und β-Naphtol, Reaction mit Chinon zeigen, nicht aber die Hydroxylderivate anderer Classen, z. B. Mannit, Traubenzucker, Rohrzucker. In gleicher Weise wie das Chinon verhält sich das Thymochinon (auch gegen sein eigenes Phenol), während das schwer reducirbare Anthrachinon, wie zu erwarten stand, nicht zur Einwirkung zu bringen war. Vf. hat ferner substituirte Chinone, resp. Phenone, auf einander einwirken lassen; dabei zeigte sich, dass eine Reaction stattfindet, doch konnten bis jetzt keine neuen Verbindungen erhalten werden. Ferner gab Phenochinon mit *Anilin* rothbraune, stark glänzende, schuppige Kryställchen von der Zusammensetzung $C_{18}H_{16}O_2N_2$, welche sich als identisch mit dem sog. *Chinonanilid* von A. W. Hofmann erwiesen. Nach Letzterem, welcher den Körper aus Chinon und Anilin darstellte und ihm die Formel $C_{18}H_{14}N_2O_2$ (C.-Bl. 1863. 904) gab, ist dessen Entstehung in Parallele mit derjenigen des Chloranilanilides zu setzen. Doch muss diese Analogie nach dem Vf. verlassen werden; das Chinonanilid entsteht nicht, indem Anilinreste an Stelle von Wasserstoff in das Chinon treten, sondern durch Anlagerung solcher Reste an die Sauerstoffatome des Chinons. Als neue Analogie ergiebt sich dann, dass Chinon bei Einwirkung auf Phenol und Anilin Substanzen von ähnlicher Natur erzeugt, nämlich:

$$C_6H_4[O.O.C_6H_5]_2 \text{ und } C_6H_4[O.NH.C_6H_5]_2.$$

Schliesslich weist Vf. darauf hin, dass es auch rein anorganische Verbindungen giebt, welche mit den hier beschriebenen in eine Classe gehören, so z. B. das vor Kurzem von R. Weber (C.-Bl. 1872. 674) beschriebene Subhydrat der Salpetersäure, dessen Constitution $HO.N\genfrac{}{}{0pt}{}{O.O}{O.O}N-O-N\genfrac{}{}{0pt}{}{O.O}{O.O}N.OH$ sein dürfte. (Ber. Chem. Ges. 5. 846.)

Jul. Post, Eine neue *Phenolsulphosäure*. Durch Behandlung von Orthonitrophenol (Schmelzp. 110°) mit rauchender Schwefelsäure hat Vf. eine von der bekannten verschiedene Nitrophenolsulphosäure erhalten. Fügt man (um zu rasche Reaction zu vermeiden) nach und nach das bei 100° schmelzende Nitrophenol in rauchende Schwefelsäure, so lösen sich die Krystalle schnell unter schwacher Erwärmung auf. Man lässt einige Zeit an einem kühlen Orte stehen und giesst dann die Säure in Wasser. Je stärker sich die Lösung von Nitrophenol und Schwefels. erwärmt und je länger sie stehen bleibt, um so stärker ist die Zersetzung (Geruch nach SO_2), um so geringer die Ausbeute an Sulphosäure. In einer vorläufigen Notiz (C.-Bl. 1872. 421) hat Vf. mitgetheilt, dass beim Kochen der Nitroderivate des Phenols und des Benzols mit Alkali *Blausäure* gebildet werde; er hat jedoch dies Verhalten auch bei der Einwirkung von rauchender Schwefels. auf die genannten Körperklassen wahrgenommen; aber auch hier ist die Feststellung des anderen Spaltungsproductes noch nicht möglich gewesen. Braune, humusartige Flocken scheiden sich in demselben Maasse ab, wie sich Blausäure bildet. Die Blaus. wurde durch Berlinerblau-

bildung nachgewiesen. Die wässrige Lösung der Nitrophenolsulphosäure und der überschüssigen Schwefels. wird zur Entfernung der Blausäure kurze Zeit gekocht und darauf mit Marmor die Schwefels. gebunden und zugleich das nitrophenolsulphos. Calcium gebildet. Dasselbe scheidet sich nach Entfernung des Gypses in kurzen, biegsamen Nadeln von gelber Farbe und filziger Beschaffenheit aus. Die Krystalle sind in runden Warzen vereinigt. Durch mehrmalige Umkrystallisation erhält man sie in ausgebildeter Form. Ueber Schwefels. getrocknet zeigt sich das Salz stark elektrisch. Beim Erhitzen wird es ziegelroth, nimmt abgekühlt aber wieder die ursprüngliche Farbe an. Die Kalk- und Wasserbestimmung lassen keinen Zweifel darüber, dass dem Salze die Formel:

$$\Theta_6H_3\left\{\begin{matrix}N\Theta_2\\ \Theta\\ S\Theta_2\Theta\end{matrix}\right\}\Theta a + 2^1/_2\, H_2\Theta$$

zukomme. Im trocknen Zustande erträgt er eine Temperatur von 270°. Aus den letzten Mutterlaugen krystallisiren schöne rothe biegsame Nadeln. Nachdem in diesen die Abwesenheit der Sulphogruppe, aber die Gegenwart von Stickstoff analytisch nachgewiesen war, wurde die conc. Lösung der Krystalle durch HCl zersetzt. Die abgeschiedene Krystallmasse zeigte den Schmelzp. der Orthonitrophenols. Jene rothen, biegsamen Nadeln, die nach dem nitrophenolsulphosauren Kalke erschienen, waren demnach nur Nitrophenol-Calcium. Aus dem Calciumsalze wurde ein Barytsalz mit 1 Mol. HΘ dargestellt und analysirt. Ferner gewann Vf. auch das Kupfer- und Bleisalz. (Ber. Chem. Ges. **5**. 852.)

Peter Griess, Ueber einige Abkömmlinge der *Uramidodracylsäure*. Abweichend von der Uramidobenzoësäure (C.-Bl. 1872. 264) giebt die Uramidodracylsäure bei der Behandlung mit kalter rauchender Salpeters. nur eine Dinitrosäure, $\Theta_8H_6(N\Theta_2)_2N_2\Theta_3$, *Dinitrouramidodracylsäure*. Dieselbe bildet kleine, weissgelbe, undeutliche Blättchen oder Prismen, welche in kaltem Wasser fast unlöslich sind und auch von kaltem Alkohol und Aether nur schwer aufgenommen werden. In chemischer Beziehung zeigt sie die grösste Uebereinstimmung mit den drei ihr isomeren Dinitrouramidobenzoësäuren, und besonders sind auch ihre Zersetzungen denjenigen der letzteren Säuren ganz analog. Mit Wasser erhitzt wird sie in *Nitroamidodracylsäure* übergeführt, wobei Kohlens. und Stickoxydul entweichen. Letztere Säure krystallisirt in kleinen, intensiv gelben Nadeln, welche selbst in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich sind, von kochendem Alkohol aber viel leichter aufgenommen werden. Ihr Bariumsalz ist im lufttrockenen Zustande nach der Formel $(\Theta_7H_3(NH_2)(N\Theta_2)\Theta_2)_2Ba + 5H_2\Theta$ zusammengesetzt. Es ist schwer löslich in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten der heissgesättigten wässrigen Lösung fast vollständig wieder aus, in rothgelben Nadeln oder Blättchen, oder auch in kleinen Warzen. Ihr Silbersalz wird als ein gelber schleimiger Niederschlag erhalten, wenn man die Lösung der Säure in Ammoniak mit salpetersaurem Silber vermischt. Die Nitroamidodracylsäure ist die vierte Säure von der Zusammensetzung $\Theta_7H_4(N\Theta_2)(NH_2)\Theta_2$ (vgl. übrigens Salkowski C.-Bl. 1872. 711), sie ist nämlich isomer mit den drei Säuren, welche Vf. früher als α-, β- u. γ-Nitroamidobenzoësäure beschrieben hat. Dass sie aber mit keiner der letzteren identisch ist, davon hat sich Vf. durch den augenscheinlichen Vergleich aller dieser Säuren, sowie auch entsprechender Salze derselben, aufs Vollkommenste überzeugt. — Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure wird die Nitroamidodracylsäure in eine Diamidosäure verwandelt, welche mit keiner der drei Diamidobenzoësäuren (C.-Bl. 1872. 265) isomer, sondern vielmehr identisch mit derjenigen ist, welche aus β-Dinitrouramidobenzoësäure entsteht. Aehnlich wie die Chrysanissäure nach Salkowski beim Kochen mit Kalilauge ihre Amidogruppe gegen die Hydroxylgruppe austauscht, geben auch die Nitroamidodracylsäure und β-Nitroamidobenzoësäure nach der Gleichung:

$$\Theta_7H_4(N\Theta_2)(NH_2)\Theta_2 + H_2\Theta = \Theta_7H_4(N\Theta_2)(H\Theta)\Theta_2 + NH_3$$

zwei Nitroxysäuren, welche nicht mit einander identisch, sondern nur isomer sind. Die *Oxynitrodracylsäure* krystallisirt in weissgelben Nadeln, welche schwer in heissem Wasser löslich sind und daraus beim Erkalten fast vollständig wieder auskrystallisiren. Ihr Schmelzp. liegt bei 185°. Die β-*Oxynitrobenzoësäure* bildet gelbe, lange, vier- oder sechsseitige Blättchen, welche in heissem Wasser noch schwerer löslich zu sein scheinen als die vorige Säure, und welche bei 230° schmelzen. Besonders charakteristisch ist das Bariumsalz dieser Säure. Versetzt man ihre heisse ammoniakalische Lösung mit Chlorbarium, so erhält man dasselbe in gelbrothen, prächtig glänzenden, in Wasser fast unlöslichen Blättchen von der Formel $\Theta_7H_9(N\Theta_2)(H\Theta)\Theta_2B''a + H_2\Theta$. Schliesslich verdient noch bemerkt zu werden, dass schon zwei Säuren von derselben Zusammensetzung wie die der eben beschriebenen Nitroxybenzoësäuren bekannt sind, nämlich die Nitrosalicylsäure und die von Gerland entdeckte Oxynitrobenzoësäure (C.-Bl. 1854. 829). Mit keiner der letzteren aber ist irgend eine der neuen Oxynitrosäuren identisch. (Ber. Chem. Ges. **5**. 855.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Rabuteau weist nach, dass die Blätter von *Eucalyptus globulus* kein Alkaloid enthalten. (C. r. **75**. 1031.)

Pasteur, Neue Versuche, um darzuthun, dass die *Keime der Hefe bei der Weingährung* von der Aussenschale der Beeren herrühren. Vf. richtete sich 40 Ballons her, welche im Allgemeinen denen glichen, die er zu seinen früheren Versuchen über die Gährung benutzt hatte. Sie endigten in ein schlangenförmig umgebogenes Rohr und hatten ausserdem noch einen zweiten Tubulus, welcher mit einem zu einer feinen Spitze ausgezogenen Glasrohre verschlossen war. In die Ballons brachte man filtrirten, vollkommen klaren Weinmost, welcher auch nach dem Aufkochen in den Ballons sich nicht trübte. Hierauf wurde ein Stück einer Weintraube äusserlich mit wenig C.-C. Wasser gewaschen. Unter dem Mikroskope zeigte dieses Waschwasser eine Menge organisirter Körperchen, welche theils den Sporen der Schimmelpilze, theils der Alkoholhefe, theils auch dem Mycoderma vini glichen. Die 10 ersten der 40 Ballons erhielten nichts Anderes als den Most; in die 10 folgenden brachte man durch die zweite Tubulatur einige Tropfen des genannten Waschwassers; in die dritten zehn wurden einige Tropfen derselben Flüssigkeit gethan, jedoch erst, nachdem letztere aufgekocht war; die vierten zehn endlich behandelte man folgendermassen. Das erwähnte, zu einer Spitze ausgezogene Glasröhrchen wurde, nachdem man zuvor einen Feilstrich dicht über der Spitze angebracht hatte, in das Innere einer frischen Weinbeere getaucht und darauf die Spitze abgebrochen, so dass die Beere unverletzt blieb. Durch Saugen an der Oeffnung stellte man im Inneren des Ballons einen luftverdünnten Raum her und erhielt dadurch einige Tropfen des Beerensaftes, welche mit der Flüssigkeit im Inneren des Ballons gemischt wurden. Die Resultate waren folgende: die erste Reihe blieb ganz unverändert; in der zweiten Reihe entstanden bald Flocken von Mycelium, und die folgenden Tage darnach von Mycoderma vini, nach 48 Stunden fanden sich 10 Ballons dieser Reihe in vollkommener Gährung. Die dritte Reihe zeigte so wenig wie die erste irgend welche Veränderung, der Most blieb vollkommen klar. Von der letzten Reihe endlich zeigte nur in einem Ballon die Flüssigkeit eine Aenderung, jedenfalls wegen nicht vollständig vermiedener störender Umstände. Hieraus ergiebt sich mit Bestimmtheit, dass die Keime für den Gährungserreger sich in dem Staube befinden, der die Weinreben bedeckt. (C. r. **75**. 781.)

E. Fremy vertritt bekanntlich die Ansicht, dass die gährungserregenden Substanzen nicht aus Keimen entstehen, welche in der Atmosphäre herumfliegen, sondern sich aus den Zellen der Pflanzen, welche den gährenden Saft liefern, selbst bilden. Er macht in diesem Sinne Einwürfe gegen das in der vorigen Notiz beschriebene Pasteur'sche Experiment, worauf ihm **Pasteur** wiederum antwortet. Pasteur setzt dann seine Theorie nochmals ausführlich auseinander (C. r. **75**. 784) und daran knüpft sich abermals ein Zwiegespräch zwischen ihm und Fremy (C. r. **75**. 790.)

E. Fremy antwortet auf die Auseinandersetzung Pasteur's ausführlich und kündigt an, dass er schon seit längerer Zeit mit einer grossen Reihe von Versuchen zur Erörterung der Gährungsfrage beschäftigt sei. Hierauf folgt abermals ein langes Zwiegespräch zwischen ihm und Pasteur. (C. r. **75**. 973. 981. 981. 987.)

Trécul spricht ebenfalls über die Gährungserscheinungen und über den Ursprung der Hefen. (C. r. **75**. 791 u. 987.)

A. Béchamp theilt Versuche mit, welche angestellt wurden, um die Frage zu entscheiden, ob die bei der alkoholischen Gährung sich bildende Essigsäure aus dem Zucker oder aus der Hefe stamme, ob die Hefe an die in Gährung befindliche Flüssigkeit Substanz abtrete, und welches der Einfluss der Temperatur auf die Menge der gebildeten Essigs. und auf die Dauer der Gährung sei. (C. r. **75**. 1036.)

Jacquez lässt zwei der Akademie im Jahre 1857 u. 1858 übergebene versiegelte Schreiben öffnen, in welchen er dargethan hat, dass der *Borax und das borsaure Ammoniak* die *Fäulniss verhindern* und in Folge dessen zur Conservirung animalischer Substanzen dienen können. (C. r. **75**. 1040.)

A. Rubuteau u. F. Papillon haben ihre Untersuchungen über die *gährungswidrigen und physiologischen Wirkungen des Natronsilicates* fortgesetzt. Sie studirten namentlich den Einfluss desselben auf die Fäulniss von Blut, Eiter, Galle, Eiweiss und auf die Gährung des Traubenzuckers. In allen Fällen wurde eine auffallende Wirkung beobachtet. Nur bei Blut und Traubenzucker erwies sich die Wirkung als temporär, indem nach einiger Zeit die Fäulniss resp. Gährung eintrat. Die anderen Substanzen dagegen zeigten während der ganzen Versuchsdauer keine Fäulniss. (C. r. **75**. 1030.)

F. Crace-Calvert, Ueber die Fähigkeit gewisser Substanzen, *die Fäulniss, die Entwickelung des protoplasmatischen Lebens* und *die Schimmelbildung* zu verhindern. Vf. bediente sich zu seinen Versuchen kleiner, sorgfältig gereinigter und darauf zum Rothglühen erhitzter Glasröhrchen. In jedes derselben brachte er 26 Grm. einer Auflösung von Eiweiss, welche auf 4 Thle. Wasser 1 Thl. Eiweiss enthielt. Diesen 26 Grm. setzte er 26 Milligrm., also 1 p m. von der zu untersuchenden Substanz zu. Unmittelbar nach dem Mischen wurde ein Tropfen der Flüssigkeit unter einem Mikroskope bei 800facher Vergrösserung geprüft, und diese Prüfung wiederholte man täglich während der ersten 39 Tage und darauf von Zeit zu Zeit während der folgenden 80 Tage. Die Resultate seiner Untersuchungen

stellt er folgendermassen zusammen: Es giebt Substanzen, welche die Entwickelung des protoplasmatischen Lebens und Schimmels verhindern. Diese sind die Carbolsäure und die Kresylsäure. Andere Substanzen verhindern die Entwickelung der Vibrionen, nicht aber die Schimmelbildung. Dahin gehören das Chlorzink, das Quecksilberchlorid und das sulphophenyls. Zink. Eine dritte Classe von Substanzen gestattet die Entstehung der Vibrionen, aber nicht die des Schimmels. Hierher gehören der Kalk, das schwefels. Chinin, der Pfeffer und die Blausäure. Eine vierte Classe endlich hindert weder das eine noch das andere und zu ihr gehören: Schweflige Säure, Schwefelsäure, Salpeters., arsenige Säure, Essigs., Aetznatron, Aetzkali, Aetzammoniak, Chlorwasser, Chlornatrium, Chlorcalcium, Chloraluminium, unterchlorigs. Kalk, chlorsaures Kali, schwefels. Kalk, schwefels. Eisenoxydul, zweifach-schwefelsaurer Kalk, unterschwefligs. Natron, phosphors. Natron, phosphors. Kalk, übermangans. Kali, sulphophenyls. Kali, sulphophenyls. Natron, Pikrins., Terpentinöl und Holzkohle. Besonders lenkt Vf. die Aufmerksamkeit auf das Verhalten des unterchlorigs. Kalkes, welcher in der angegebenen Menge weder die Fäulniss, noch die Schimmelbildung verhindert. Nur in sehr grossem Ueberschusse angewendet, wirkt er fäulnisswidrig, indem er die organischen Substanzen unter Stickstoffentwickelung zerstört. Deshalb beruht die Annahme, dass der Chlorkalk in Folge seines Sauerstoff- und Chlorgehaltes sich des Wasserstoffes der organischen Stoffe bemächtige und diese dadurch fäulnissunfähig mache, auf einem Irrthum. Ferner hebt Vf. die Wirkung des schwefelsauren Chinins hervor, welches zwar die Entwickelung der Vibrionen gestattet, aber die Pilzbildung verhindert. Er erinnert an die Anwendung dieser Substanz gegen das Wechselfieber und deutet auf die Möglichkeit hin, dass diese Krankheit durch Einführung von den Schimmelpilzen ähnlichen Körpern in den Organismus veranlasst werden könne, was um so wahrscheinlicher wird, als das Wechselfieber bekanntlich in sumpfigen Gegenden am meisten herrscht, in denen fortwährend eine überreichliche Zersetzung vegetabilischer Stoffe stattfindet, während es sich in trockenen Gegenden fast gar nicht zeigt. (C. r. **75.** 1015.)

In der neuesten Fortsetzung seiner Untersuchungen beschreibt Vf. einige andere Versuchsreihen, bei denen er Eiweisslösungen anwendete, in denen sich bereits organische Wesen entwickelt hatten, und diesen Lösungen dann 1 p. m. der zu untersuchenden Substanzen zusetzte. Folgendes sind die Ergebnisse. Gewisse Körper zerstörten sofort die Bewegung der Vibrionen und verhinderten das Wiedererscheinen derselben während der ganzen Versuchsdauer: Kresylsäure. Andere Substanzen zerstörten f a s t vollständig die Vibrionen, ein geringer Theil derselben konnte bei Beendigung des Versuches noch entdeckt werden: Carbols., schwefels. Chinin, Chlorzink und Schwefels. Eine dritte Classe umfasst diejenigen Körper, welche in dem Augenblicke, in welchem sie zugesetzt werden, fast sämmtliche Vibrionen zerstören, doch eine Wiederentwickelung und Vermehrung derselben nicht verhindern (indess enthielten die Lösungen nach 16 Tagen noch nicht halb so viel Vibrionen als eine zur Vergleichung bestimmte Eiweisslösung): Sulphophenylsaures Zink, Pikrinsäure. Eine vierte Classe von Körpern zerstörte anfänglich das organische Leben, liess dasselbe sich aber rasch wieder entwickeln, so dass nach 16 Tagen die Versuchslösung der Vergleichslösung glich: Chloraluminium, schweflige Säure, Blausäure. Einer fünften Classe angehörige Körper zerstörten anfänglich einen grossen Theil der Vibrionen, begünstigten aber darauf die Entwickelung derselben, so dass bei Beendigung des Versuches die Zahl der letzteren grösser war, als in der Vergleichslösung: Unterchlorigsaurer Kalk, Quecksilberchlorid, Chlorwasser, Aetznatron, Essigs., Salpeters., schwefels. Eisen, sulphophenyls. Kali, sulphophenyls. Natron. Die sechste Classe umfasst die Substanzen, welche weder zu Anfang noch nach 16-tägiger Versuchsdauer irgend einen Einfluss auf die organischen Wesen zeigten: Arsenige Säure, Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlorkalium, schwefels. Kalk, zweifach-schwefels. Kalk, unterschwefligs. Natron, phosphors. Kalk, Terpentinöl, Pfeffer. Zur siebenten Classe endlich gehören alle die Substanzen, welche die Entstehung der Vibrionen begünstigten und die Fäulniss förderten: Kalk, Holzkohle, übermangans. Kali, phosphors. Natron, Ammoniak. (C. r. **75.** 1119.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Rammelsberg, Ueber die Zusammensetzung des *schwarzen Yttrotantalits.* Bei seinen Untersuchungen (C.-Bl. 1871: 789) über die chemische Natur der als Yttrotantalit bisher bezeichneten Mineralien hatte Vf. gefunden, dass der dunkelbraune und der gelbe Y. von Ytterby, der graue von Gamle Kararfvet und die bei Arendal gefundenen, Tyrit u. Bragit genannten Substanzen die chemische Zusammensetzung des grönländischen Fergusonits haben, d. h. Drittel-Niobate (Tantalate) $R''_3Nb_2O_8$ mit schwankenden Wassergehalten sind, ein Schluss, der bereits aus einzelnen Krystallen früher als wahrscheinlich sich ergeben hatte. Bekanntlich hatte indessen Nordenskiöld dem schwarzen Yttrotantalit von Ytterby eine ganz andere Krystallform zugeschrieben und für ihn den alten Namen beibehalten. Vf. hatte damals keine Gelegenheit, dieses Mineral zu untersuchen und ist deshalb N. für

die Mittheilung mehrerer Stücke mit undeutlichen Krystallen ausserordentlich dankbar, weil er dadurch in den Stand gesetzt ist, die Eigenthümlichkeit des Minerales auch von chemischer Seite zu constatiren, was nach den älteren Analysen von Berzelius, Peretz und der von Nordenskiöld selbst nicht thunlich war, weil sie nichts über die Gehalte an Niob, Erbium und Cer angeben. Die Analyse ergab im Mittel:

Tantalsäure	46,25	Ceroxydul	2,22
Niobsäure	12,32	Kalk	5,73
Wolframsäure	2,36	Eisenoxydul	3,80
Zinnsäure	1,12	Uranoxydul	1,61
Yttererde	10,52	Wasser	6,31
Erbinerde	6,71		98,95

woraus sich berechnet:

$$R'' : Ta, Nb, W, Sn = 1 : 0{,}85$$
$$W, Sn : Ta, Nb = 1 : 16$$
$$W : Sn = 1 : 1;\ Nb : Ta = 1 : 2.$$

Das Tantalat und Niobat des Y. stehen zwischen dem normalen $R''Ta_2O_6$ des Tantalits und Niobits, Polykrases, Aeschynits, Wöhlerits und gewisser Pyrochlore und dem Drittel-Tantalat (Niobat) $R''_3Ta_2O_8$ des Fergusonits; es ist Halb-Tantalat (Niobat) $R''_2Ta_2O_7$, $R''_2Nb_2O_7$. Da es sich aber in isomorpher Mischung mit dem entsprechenden Wolframiat R''_2WO_5 und dem Stannat R''_2SnO_4 befindet, so kann R'' : Ta, Nb, W, Sn nicht = 1 : 1 sein. Aus dem gefundenen Atomverhältnisse der letzteren ergiebt sich die Formel

$$8\left\{\begin{matrix} {}^2/_3 R_2Ta_2O_7 \\ {}^1/_3 R_2Nb_2O_7 \\ {}^1/_8 R_2WO_5 \\ {}^1/_8 R_2SnO_4 \end{matrix}\right. \quad \text{oder nahe} \quad \left\{\begin{matrix} 10\, R_2Ta_2O_7 \\ 5\, R_2Nb_2O_7 \\ R_2WO_5 \\ R_2SnO_4 \end{matrix}\right.$$

wonach R : T etc. = 1 : 0,9 sein muss. Vf. hat diese den Pyrophosphaten entsprechende Sättigungsstufe bisher blos in einigen Pyrochloren angenommen und sie im Samarskit vermuthet. Der accessorische Wassergehalt beträgt etwa 1 Mol. gegen 1 Atom R. Nordenskiöld's Unterscheidung des Yttrotantalits von dem mit ihm früher verwechselten Fergusonit (zu welchem jedoch auch der gelbe Y. gehört) ist also vollkommen begründet, die Heteromorphie der Tantalerze ist um ein Glied vermehrt und des Vf's. Vermuthung, es könnte eine Verwechselung mit Tantalit zum Grunde liegen, war unbegründet. Verglichen mit dem Fergusonit, zeigt der Y. noch mehr Ta als der graue F., vor Allem aber nur etwa 20 p. c. der Oxyde der Y.- und Ce.-Metalle. (Berl. Akad.-Ber. 1872. 578.)

C. Bender, Der *Liebfrauensee* bei Kissingen. Aus diesem, unterhalb des Friedhofes von Kissingen gelegenen See entströmen fortwährend in reichlicher Menge Gasblasen, welche nach den Untersuchungen des Vf's. aus 84,6 Stickstoff und 15,4 Sauerstoff bestehen. Das im Wasser absorbirte Gas enthält nach Abzug der Kohlens. 74,7 p. c. Stickstoff und 25,3 Sauerstoff. Das entbundene und das absorbirte Gas, zu gleichen Theilen gemischt, ergiebt ein Zusammensetzungsverhältniss wie die atmosphärische Luft. Das Auftreten von Gasblasen rührt also von atmosphärischer Luft her, welche vorher unter einem hohen Drucke absorbirt wurde; die Bestandtheile derselben werden von dem Wasser annähernd in demselben Verhältnisse zurückgehalten, welches man schon öfter bei Quecksilber beobachtet hat. Der Rest entweicht. Vf. beschreibt schliesslich einen Apparat, durch welchen er das Wasser aus der Tiefe geschöpft hat. (Ber. Chem. Ges. 5. 842.)

8. Technische Chemie.

H. Grüneberg, Ueber den *Kieserit*. Der Kieserit, $MgSO_4, H_2O$, bildet bekanntlich einen wesentlichen Theil des Stassfurter Abraumsalzes, welches davon ca. 12 p. c. enthält; er zeichnet sich vor dem Bittersalze, $MgSO_4, 7H_2O$, aus durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, und letztere bietet auch die Möglichkeit, ihn aus dem Abraumsalze leicht isoliren zu können. Das jetzt allgemein übliche Verfahren zur Abscheidung des Kieserits ist folgendes: Die, nach dem Auskochen des Abraumsalzes (dem bekannten Verfahren, das Kalisalz daraus zu extrahiren) verbleibenden Salzrückstände werden auf trichterförmigen Gefässen mit kaltem Wasser überrieselt; Steinsalz und sonstige lösliche Salze der Rückstände lösen sich auf; sie fliessen mit dem dadurch freigemachten Kieserit-Krystallmehle und den sonstigen unlöslichen Theilen des Abraumsalzes (Anhydrit, Boracitschlamm, Thonschlamm) in die unter den Trichtern befindlichen Schlammcanäle. In diesen Kanälen lagern sich Kieserit und die letztgenannten Stoffe nach ihrer specifischen Schwere ab; der Anhydrit vornehmlich in den der Einströmung zunächst liegenden Theilen derselben, darauf der Kieserit, schliesslich sonstige leichtere Beimengungen, welche in der Regel fortfliessen, hier und da noch in besonderen Klärbassins abgesetzt werden. Das reinere Kieseritmehl wird aus

den Schlämmcanälen alsbald in eiserne Formen gefüllt, erstarrt in denselben unter Erwärmung, indem sich ein Theil desselben in die 7fach gewässerte Verbindung verwandelt und hierdurch den Rest zu einer festen Masse zusammenkittet, und bildet nun den sogegenannten *Blockkieserit, rohen Kieserit*, welcher mit einem Gehalte von ca. 60 p. c. $MgSO_4$ in den Handel gebracht wird.

Verwendung findet der Kieserit, ausser zur Darstellung von schwefelsaurem Kali und krystallisirtem Bittersalze, zunächst in England in grossen Massen in den Baumwolle-Appretur-Anstalten zum sogenannten Beschweren der Gewebe. Ferner wird ein grosser Theil, wenn die Winterkälte es möglich macht, in Stassfurt, namentlich Leopoldshall, in Gemeinschaft mit dem Steinsalze der Abraumsalzrückstände, zur Fabrication von krystallisirtem Glaubersalze verwendet und liefert ein, von den Glashütten, weil es eisenfrei ist, sehr gesuchtes Product. Geringere Quantitäten werden von Blanc-fix-Fabriken verbraucht, welche denselben an Stelle von Schwefels. zur Fällung des $BaSO_4$ aus dem Chlorbarium benutzen. Die Verwendung des Kieserits in allen ähnlichen Fällen, wo es sich darum handelt, ein schwerlösliches schwefels. Salz zu fällen, liegt nahe. Nicht unerheblich ist auch der Consum des Kieserits in der Landwirthschaft, seitdem Pincus nachgewiesen hat, dass die schwefels. Magnesia, namentlich in der Kleedüngung, den Gyps zu ersetzen, ja denselben in seinen Erfolgen zu überbieten vermag; namentlich wiederum ist England in dieser Richtung vorgeschritten; und endlich, sollen wir uns auf das Gebiet der Vorschläge begeben, dürfte die Alaunfabrication unter Umständen Nutzen aus der löslichen Schwefels. des Kieserits ziehen. Das bekannte Thonerde-Mineral Bauxit, welches im südlichen Frankreich und in Wochein (Böhmen) gefunden wird, in Salzs., wo diese geringen Werth hat, gelöst, die Lösung mit ringgrädigem, also wohlfeilem Kalisalze und dem entsprechenden Kieserit versetzt, scheidet das Aequivalent Alaun fast vollständig ab, in der Mutterlauge Chlormagnesium zurücklassend und dürfte sich für diese Fabrication empfehlen. Alle diese Verwendungen genügen noch nicht, um die grossen Quantitäten Kieserit, welche alljährlich gewonnen werden (mehrere 100000 Ctr.) zu consumiren. Versuche des Vf's., das Mineral zu Baumaterial zu verwenden, haben zur Darstellung einer marmorharten Masse geführt, die, wie es scheint, sich poliren lässt und der Feuchtigkeit in gewissem Grade widersteht. Es wurden 2 Aeq. Kieserit und 1 Aeq. Kalkhydrat unter Wasserzusatz gemischt; die breiförmige Masse erstarrte unter Erwärmung und nachdem man das so erhaltene Product einer ziemlich starken Glühung ausgesetzt, dann aufs Neue gepulvert und darauf mit Wasser angerührt hatte, erhärtete es schnell. (Ber. Chem. Ges. **5**. 840.)

Wedding, *Betriebsresultate, Versuche und Verbesserungen auf den fiscalischen Metallhütten im Harze.* (Werkbleierzeugung, Werkbleientsilberung, Kupferhüttenbetrieb. Schwefelsäurefabrication und Condensation der Hüttendämpfe.) (Zeitschr. f. B.-, Hütt.- u. Sal.-Wesen **20**. 154.)

Thom. Sutton, Die *Druckerei der Heliotyp-Compagnie* zu Kilburn. Eine auf der einen Seite matt geschliffene Glasplatte von $^3/_8$ Zoll Dicke wird auf der matten Seite mit einer Auflösung von Wachs in Aether eingerieben. Dieselbe Seite wird mit einer heissen Auflösung von Gelatine, doppelchromsaurem Kali und Chromalaun überzogen. Die Verhältnisse sind ungefähr folgende: 7 Thle. Gelatine, 10 Thle. Chromalaun, 15 Thle. doppelchroms. Kali und 480 Thle. Wasser. Die Platte wird ganz horizontal auf einen Tisch gelegt, und mit einer bestimmten Menge der heissen Gelatinelösung übergossen. Der Aufguss muss die Dicke eines Cartonblattes haben. Nachdem die Schicht kalt geworden, bringt man die Platte in einen trockenen, erwärmten Raum, worin sie im Verlaufe von 2—3 Stunden trocknet. Die Präparation muss in einem mit gelben Fenstern versehenen Raume geschehen. Die Schicht wird nun durch das Glas von der Rückseite her belichtet. Hierbei bedient man sich eines aus drei auf einander liegenden Blättchen derselben Gelatineschicht bestehenden Actinometers. Sobald die untere dieser Schichten eine andere Färbung annimmt, hat die Belichtung lange genug gewährt. Obwohl das chemisch wirksame Licht durch die Schicht hindurch gegangen ist, ist sie dennoch fähig, einen photographischen Abdruck zu liefern; diese Belichtung kann sogar stundenlang währen, ohne dass die Rückseite der Schicht gänzlich gehärtet wird. Die nächste Operation besteht darin, die Schicht vom Glase abzulösen und unter einem verkehrten Negative im Copirrahmen zu belichten. Wenn man die Schicht an einer Ecke anfasst, lässt sie sich leicht abheben. Sie ist dann so fest wie ein Stück Cartonpapier; auf der einen Seite ist sie glänzend, auf der anderen matt. Die matte Seite, d. i. diejenige, welche vorher belichtet wurde, kommt bei der Belichtung mit dem Negative in Contact. Dies ist sehr vortheilhaft, weil die glänzende, äussere Seite der Schicht während des Trocknens meist staubig und fleckig wird. Im Albert'schen Verfahren wird von dieser schlechteren Seite der Platte gedruckt. Die Belichtung im Copirrahmen dauert länger als beim Silberdrucke. Die Negativs dürfen nicht dichter sein, als für Eiweisspapier. Nach genügender Belichtung sieht man in der Schicht ein zartes feines Bild. Die untere Seite der Gelatineschicht wird nunmehr auf einer dicken Zinnplatte befestigt. Diese Platte wird mit Auflösung von Kautschuk in Naphta bedeckt, die Gelatineschicht darauf gelegt und mittels eines Kautschukwischers fest angerieben. Nach dem

Trocknen kommt die Platte in ein Gefäss mit kaltem Wasser, worin sie bleibt, bis sich alles doppeltchroms. Kali aufgelöst hat. Sie ist dann nicht mehr lichtempfindlich und kann, nachdem man sie trocken gerieben, zum Drucken benutzt werden. Die Schicht auf der Zinnplatte wird mit einem Schwamm befeuchtet und eingewalzt. Die Ränder der Schicht werden mit einer Papiermaske bedeckt, ein Blatt Papier wird darauf gelegt, damit durch die Presse gezogen, und der Abdruck ist fertig, er braucht nicht beschnitten, nicht aufgeklebt zu werden. Die Farbwalzen werden ebenso hergestellt, wie die beim Buchdruck verwendeten Leimwalzen, nur enthalten sie ausser Syrup und Leim etwas Ricinusöl, welches sie zarter und elastischer macht. Die Farbe ist die, welche die Lithographen verwenden, sie wird mit lithographischem Firniss verdünnt. Die Platten werden meist zweimal eingewalzt, nämlich einmal mit dünner, einmal mit strenger Farbe. Die dünne Farbe giebt die zarten Halbschatten, die strenge liefert die kräftigen Schwärzen in den Schatten. (Phot. Arch. **13**. 201.)

H. Vogel, Die *Trockenplattenphotographie* und die *Sensibilisatoren*. Poitevin wies vor etwa 10 Jahren nach, dass die Lichtempfindlichkeit von Jodsilber durch die Gegenwart von Höllenstein, Tannin, Pyrogallussäure u. s. w. sehr beträchtlich gesteigert wird. Hunt hatte bereits früher schon dasselbe für Blutlaugensalz festgestellt. Vf. erklärte die Wirkung dieser Körper 1865 aus ihrer Fähigkeit, Jod chemisch zu binden, und behauptete, dass jeder Körper, der Jod chemisch binde, die gleiche Wirkung haben müsse. Dahinzielende Experimente mit arsenigs. Natron, salpeters. Quecksilberoxydul, Brechweinstein bestätigten diese Ansicht und wurde dieselbe von verschiedenen Seiten anerkannt. Im Jahre 1870 erhob Schultz-Sellack Einwände gegen diese Theorie. Er behauptete: Die sogenannten Sensibilisatoren seien ohne allen Einfluss, eine Behauptung, die Vf. durch Experimente sofort zu widerlegen Gelegenheit nahm. Schultz hielt jedoch seine Ansicht, wie es schien, fest und äusserte demgemäss in der Photographic World seine Meinung über die Wirkung der Sensibilisatoren bei Trockenplatten dahin, dass solche weiter keinen Zweck hätten, als die Collodionoberfläche der empfindlichen Schicht reinlich zu erhalten. (C.-Bl. 1871. 529). Er ging von der Erfahrung aus, dass Albumin-, Gelatine- und Harzüberzüge eine Glasplatte monatelang rein erhalten, während eine gewöhnliche, geputzte Platte durch Wirkung der Luft schon in wenigen Tagen unbrauchbar wird. Er deutet darauf hin, dass in Taupenot's, Norri's, Harnecker's Trockenprocesse gerade die drei genannten Substanzen als Ueberzüge zur Anwendung kommen und meint schliesslich, dass möglicher Weise die Substanzen noch dadurch wirken, dass sie die Schicht schwammiger machen oder Feuchtigkeit zurückhalten. (The amount of moisture retained in the film and the permeability of the film for liquids will be of influence.) Schultz' Hypothese ist sicher eine geistreiche und Vogel würde sie mit Vergnügen acceptiren, wenn er nicht bei einer neuerdings unternommenen Versuchsreihe mit Trockenplatten Resultate erhalten hätte, die das Gegentheil von dem ergeben, was er behauptet.

Durch diese neueren Versuche hat Vf. festgestellt, dass die Wirksamkeit der Sensibilisatoren auf der Jod absorbirenden Eigenschaft derselben nicht allein beruht. Jod absorbirende Körper, wie Morphin, Tannin, Pyrogallussäure, essigsaures Morphin, zeigten zwar alle im Allgemeinen eine sensibilisirende Wirkung, doch ergab sich, dass derjenige Körper, der am kräftigsten Jod absorbirt, keineswegs auch der kräftigste Beschleuniger ist, und ebenso wenig übte die Concentration der Lösung einen sonderlichen Einfluss aus. Eine genauere Beachtung sämmtlicher Umstände ergab nun, dass die oben genannten Substanzen und noch andere Jod absorbirende Körper zu gleicher Zeit die Fähigkeit besitzen, das chemische Licht mehr oder weniger kräftig zu absorbiren, und dass dieser Umstand in Verbindung mit der Absorptionsfähigkeit für Jod die Wirkung bedingt. Nasse Pyrogallussäure wirkt auf Trockenplatten als Verzögerer, weil die Säure zwar Jod absorbirt, aber im nassen Zustande die Platte chemisch und auch optisch durchsichtiger macht; trockne wirkt dagegen als Beschleuniger, weil sie die chemischen Strahlen dann stärker zurückhält. Tannin, Morphin wirken kräftiger sensibilisirend (obgleich sie schwächer Jod absorbiren), weil sie die Platte chemisch undurchsichtiger machen als Pyrogallussäure. Arsenigsaures Natron, unterschwefligsaures Natron (beide in Lösung) sensibilisiren schwach, weil sie das chemische Licht nicht so kräftig absorbiren als salpetersaures Silber. Dass andererseits auch die Jod absorbirende Eigenschaft in Frage kommt, wurde dadurch bewiesen, dass man Platten stellenweise mit einer Lösung von chromsaurem Kali und von salpetersaurem Uran bedeckte. Der Erfolg zeigte in beiden Fällen eine Verzögerung der Lichtwirkung. Da nun beide Salze das chemische Licht kräftig absorbiren, dagegen keine Absorptionsfähigkeit für Jod besitzen, so ist der negative Erfolg nur durch den Mangel der letzteren Fähigkeit zu erklären. Jodbindende Substanzen wirken als Beschleuniger, wenn sie die Platte chemisch undurchsichtiger machen, oder umgekehrt, und Körper, welche die Platte für chemische Strahlen undurchsichtiger machen, wirken als Beschleuniger, wenn sie zugleich Jod chemisch binden. (Phot. Arch. **13**. 203.)

Er. Baudrimont, Ueber die Natur *der weissen Flecke*, welche sich nicht selten auf *Photographien* entwickeln. Vf. hat festgestellt, dass die Ursache für die Entstehung solcher

Flecke einzig und allein in dem unterschwefligsauren Natron liegt, welches zum Fixiren angewendet wurde. Daher ist sorgfältiges Auswaschen die Hauptbedingung für die Vermeidung dieses Uebelstandes. Aber auch beim Trocknen der gewaschenen Abzüge ist Sorgfalt zu verwenden und namentlich wird man Fliesspapier, welches schon einmal zum Trocknen benutzt worden ist, nicht wieder verwenden dürfen, da aus ihm leicht Spuren des genannten Salzes auf die Photographie übertragen werden können. (Journ. Pharm. et Chim. [4] **16**. 341.)

Homburg, Präparation von *Carbolsäurepapier*. Das von dem Genannten verfertigte Papier ist mit 100 Grm. Carbolsäure per Quadratfuss imprägnirt. Es soll dazu dienen, die Luft zu desinficiren. In Amerika benutzt man das Carbolsäurepapier auch zum Einpacken von frischem Fleische. Folgendermaassen wird das Papier dargestellt. Man schmilzt bei gelinder Wärme 5 Thle. Stearin, 5 Thle. Paraffin und 2 Thle. Carbolsäure; darauf reibt man das Papier mittels einer Bürste mit dem geschmolzenen Gemenge ein. (Journ. Pharm et Chim. [4] **16**. 363.)

Ueber die Affinität des Wasserstoffes zu den Metalloiden,

von

JUL. THOMSEN.

In einer ausführlichen Abhandlung, deren Erscheinen Vf. demnächst in Aussicht stellt, hat er seine Untersuchungen über die Affinität des Wasserstoffes zu den Metalloiden: Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Kohlenstoff mitgetheilt. Folgendes sind die hauptsächlichsten Resultate dieser Untersuchungen:

1. *Chlor*. Die Affinität zwischen Chlor und Wasserstoff wurde durch Verbrennung von trocknem Chlor in trocknem Wasserstoffe bestimmt. Die Quantität der gebildeten Chlorwasserstoffsäure betrug in jedem Versuche 12—15 Grm. Wie Vf. schon früher (C.-Bl. 1872. 81) mitgetheilt hat, ist das Resultat seiner Versuche

$$(H,Cl) = 22001^c$$

wenn die Atomzahlen für Chlor und Wasserstoff beziehungsweise als 35,457 und 1,0025 und diejenige der Chlorwasserstoffsäure demnach als 36,460 nach STAS angenommen werden. Die Annahme der Zahlen 35,5 und 1,000, wie gewöhnlich der Fall ist, ändert den genannten Werth nur um 6^c. Für die durch die Absorption des Chlorwasserstoffes durch Wasser entwickelte Wärme wurde folgender Werth erhalten:

$$(HCl, Aq) = 17314^c,$$

wenn die Wassermenge für jedes Mol. Chlorwasserstoff etwa 400 Mol. beträgt. Für die Bildung der im Wasser gelösten Chlorwasserstoffsäure erhält man demnach

$$(H, Cl, Aq) = 39315^c.$$

Vf. hat schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass seine Bestimmung der Affinität des Chlors zum Wasserstoff stark von den älteren Bestimmungen abweicht und dass die älteren Zahlen als ungenau zu betrachten sind.

2. *Brom*. Die Affinität des Broms zum Wasserstoffe wurde aus der Wärmeentwickelung abgeleitet, welche die Zersetzung einer wässrigen Lösung von Bromkalium durch Chlor begleitet. Es wurde für diese Reaction gefunden

$$(KBrAq, Cl) = 11478^c.$$

Bei dieser Reaction bleibt das Brom in der Flüssigkeit gelöst. Mit Berücksichtigung folgender vom Vf. bestimmten Grössen

$$(Br, Aq) = 539^c$$
$$(H, Cl, Aq) = 39315$$
$$(KAq, HClAq) = 13740$$
$$(KAq, HBrAq) = 13750$$

berechnet man aus dem oben genannten Resultate folgende Werthe:

$$(BrAq, H) = 27837^c$$
$$(Br, H, Aq) = 28376.$$

Da ferner für die Wärme bei der Absorption des Bromwasserstoffes durch Wasser

$$(HBr, Aq) = 19207^c$$

gefunden wurde, wird die Affinität zwischen Brom und Wasserstoff in dem trocknen Bromwasserstoffgase $(H,Br) = 8440^c$.

3. *Jod*. Die Affinität des Wasserstoffes zum Jod ist in ganz ähnlicher Art durchgeführt; für die Zersetzung der wässrigen Lösung von Jodkalium mittels Chlor wurde gefunden

$$(KJAq,Cl) = 26209^c .$$

Es ist ohne Einfluss, ob eine kleinere oder grössere Menge Jod sich bei dieser Reaction ausscheidet; denn die Lösung vom Jod in Chlorkalium u. Jodkalium enthaltendem Wasser geschieht ohne Wärmetönung. Mit Berücksichtigung des folgenden, vom Vf. früher bestimmten Werthes der Neutralisationswärme des Jodwasserstoffes, nämlich

$$(KAq,HJAq) = 13675^c$$

berechnet sich die Affinität in der wässrigen Jodwasserstoffsäure zu

$$(H,J,Aq) = 13171^c .$$

Da ferner für die Absorptionswärme des Jodwasserstoffes

$$(HJ,Aq) = 19207^c$$

gefunden wurde, resultirt

$$(J,H) = -6036^c$$

als Ausdruck für die Affinität zwischen Jod und Wasserstoff in dem gasförmigen Jodwasserstoffe.

4. *Sauerstoff.* Die Affinität des Wasserstoffes zum Sauerstoffe wurde durch die directe Verbrennung ermittelt. Das Resultat ist

$$(H_2,\Theta) = 68357^c .$$

Die Quantität des in jedem Versuche gebildeten Wassers betrug etwa 8 Grm.

5. *Schwefel.* Zur Bestimmung der Affinität zwischen Wasserstoff und Schwefel im Schwefelwasserstoffe SH_2 wurde die Reaction von gasförmigem Schwefelwasserstoffe auf Jod in wässriger Lösung untersucht. Anstatt ein reines Wasser, worin das Jod nur schwach löslich ist, wurde eine verdünnte Lösung von Jodwasserstoff verwendet; da aber die Lösung von Jod in verdünnter Jodwasserstoffsäure ohne Wärmetönung stattfindet, ist der numerische Werth der Reaction derselbe, als wäre die Flüssigkeit reines Wasser. Man fand

$$(J_2,Aq,SH_2) = 21830^c .$$

Da nun nach dem Mitgetheilten

$$(J,H,Aq) = 13171^c$$

ist, so erhält man für die Affinität des Wasserstoffes zum Schwefel den Werth

$$(H_2,S) = 4512^c .$$

In Pogg. Ann. **140.** 528 hat Vf. seine Bestimmung der Wärme bei der Absorption von Schwefelwasserstoff durch Wasser mitgetheilt; es ist

$$(H_2S,Aq) = 4754^c$$

und es resultirt demnach als Ausdruck für die Affinität in dem von Wasser gelösten Schwefelwasserstoffe $(H_2,S,Aq) = 9266^c$.

Da die Zahl für die Affinität im gasförmigen Schwefelwasserstoffe nur für Schwefel in dem Zustande, wie er sich bei dieser Reaction aus der Lösung ausscheidet, nämlich als gelber, etwas elastischer Schwefel gilt, wird eine kleine Correction nothwendig, um diese Zahlen auf den rhombischen Schwefel übertragen zu können.

6. *Stickstoff.* Vf. hat schon früher mitgetheilt, dass er die Affinität des Wasserstoffes zum Stickstoff durch Reaction von Chlor auf wässrige Ammoniaklösung bestimmt hat und dass seine Bestimmung der Wärme bei dieser Reaction stark von den älteren Bestimmungen abweicht. Vf. hat gefunden $(nNH_3Aq.Cl) = 39871^c$,

d. h. wenn Chlor auf eine wässrige Ammoniaklösung wirkt, dann ist die Wärme für jedes Atom Chlor 39871^c . Nach seiner Bestimmung der Neutralisationswärme für Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak (Pogg. Ann. **143.** 529)

$$(HClAq,NH_3Aq) = 12270^c$$

und der oben mitgetheilten Grösse der Affinität zwischen Chlor und Wasserstoff leitet sich für die Affinität zwischen Wasserstoff und Stickstoff im Ammoniakwasser folgender Werth ab:

$$(N,H_3,Aq) = 35142^c .$$

Da nun nach des Vf's. Bestimmung die Absorptionswärme des Ammoniaks

$$(NH_3,Aq) = 8435^c$$

beträgt, erhält man als Ausdruck für die Affinität zwischen Wasserstoff und Stickstoff im gasförmigen Zustande $(N,H_3) = 26707^c$.

Durch Verbindung des Ammoniaks mit den Wasserstoffsäuren bilden sich die Ammoniumverbindungen; für diese Verbindung erhält man den Ausdruck für die Affinität ihrer Grundbestandtheile auf folgende Art, z. B.

$$(N,H_4,Cl,Aq) = (N,H_3,Aq) + (H,Cl,Aq) + (NH_3Aq,HClAq)$$

und in ähnlicher Weise für die übrigen Verbindungen. Da Vf. alle zur Berechnung nöthigen Grössen bestimmt und publicirt hat, lässt sich die Rechnung ausführen; es ist dann

$$(N,H_4,Cl,Aq) = 86730^c$$
$$(N,H_4,Br,Aq) = 75790$$
$$(N,H_4,J,Aq) = 60580$$
$$(N,H_5,S,Aq) = 50600.$$

Da ferner die latente Lösungswärme der ersten drei Verbindungen nach des Vf's. Untersuchungen die folgenden sind

$$(NH_4Cl,Aq) = 3880^c$$
$$(NH_4Br,Aq) = 4380$$
$$(NH_4J,Aq) = 3550,$$

erhält man für die Affinität in den Ammoniumverbindungen im festen krystallisirten Zustande

$$(N,H_4,Cl) = 90610^c$$
$$(N,H_4,Br) = 80170$$
$$(N,H_4,J) = 64130$$

7. *Kohlenstoff.* Die Affinität zwischen dem Kohlenstoffe und dem Wasserstoffe wird aus der durch Verbrennung von Kohlenwasserstoffen entwickelten Wärme abgeleitet. Diese Verbrennungswärme ist für das Sumpfgas und das Aethylen schon mehrfach bestimmt worden; Vf. hat die Untersuchung auf das Aethylen ausgedehnt.

a. *Sumpfgas*, ΘH_4. Die Verbrennungswärme dieses Kohlenwasserstoffes ist von Dulong, Andrews, Favre und Silbermann in sehr übereinstimmender Art gefunden; die Abweichungen betragen kaum 1 p. c. vom gemeinschaftlichen Mittel. Vf. adoptirt dieses Mittel oder 13119^c für die Verbrennungswärme für 1 Grm. Sumpfgas. Die Wärme für jedes Molekül ist demnach

$$(\Theta H_4.\Theta_4) = 16.13119^c = 209900^c\,.$$

Aus diesem Werthe leitet sich die Affinität zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff folgendermaassen ab:

$$(\Theta H_4,\Theta_4) = 209900^c = (\Theta,\Theta_2) + 2(H_2,\Theta) - (\Theta,H_4).$$

Die Verbrennungswärme des Kohlenstoffes ändert sich mit dem Zustande desselben; Vf. nimmt deshalb den Graphit als den normalen Kohlenstoff an und benutzt den von Favre u. Silbermann bestimmten Brennwerth desselben 7800^c pro Grm. Es ist dann für Graphit

$$(\Theta,\Theta_2) = 93600^c \quad \text{Favre u. Silbermann}$$
$$(H_2,\Theta) = 68357 \quad \text{Thomsen}$$

und es resultirt dann

$$(\Theta,H_4) = 20420^c\,.$$

Dass die Zahl sich um etwa 3000^c ändert, wenn man von der Holzkohle anstatt vom Graphit ausgeht, ist selbstverständlich; alle künftigen Zahlen sollen aber ebenfalls auf Graphit als Ausgangspunkt bestimmt werden.

Die Affinität in dem gesättigten Kohlenwasserstoffe ΘH_4 ist demnach positiv und pr. Molekül 20420^c.

b. *Aethylen.* Obgleich die Verbrennungswärme des Aethylens schon früher bestimmt worden ist, hat Vf. doch die hierher gehörigen Versuche selbst wiederholt, um eine sichere Grundlage für die Vergleichung der von ihm bestimmten Verbrennungswärme des Acetylens zu gewinnen. Des Vfs. Bestimmung giebt

$$(\Theta_2H_4,\Theta_6) = 334800^c$$

oder für 1 Grm. Aethylen 11958^c, während das Mittel der älteren Untersuchungen 11943^c gegeben hat, oder sehr genau dieselbe Grösse. Weil nun

$$(\Theta_2H_4,\Theta_6) = 2(\Theta,\Theta_2) + 2(H_2,\Theta) - (\Theta_2H_4)$$

ist, findet man mit Benutzung der genannten Zahlen

$$(\Theta_2,H_4) = -10880^c\,.$$

c. *Acetylen.* Die Verbrennung des Acetylens wurde ganz in ähnlicher Weise wie diejenige des Aethylens vollzogen. Das Resultat ist

$$(\Theta_2H_5,\Theta_5) = 310570^c$$

oder für 1 Grm. Acetylen 11945^c. Das Acetylen und das Aethylen besitzen also für gleiche Gewichte dieselbe Verbrennungswärme. Da nun

$$(\Theta_2H_2,\Theta_5) = 2(\Theta,\Theta_2) + (H_2,\Theta) - (\Theta_2,H_2)$$

ist, resultirt für die Affinität zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff im Acetylen

$$(\Theta_2,H_5) = -55010^c\,.$$

Den hier mitgetheilten Zahlenresultaten lässt der Vf. einige Bemerkungen von allgemeinem Interesse folgen.

Bekanntlich kann man die Metalloide in natürliche Familien eintheilen, deren einzelne Glieder eine grosse chemische Uebereinstimmung zeigen und deren entsprechende Atomzahlen sich in ähnlicher Art ändern. Für die 4 natürlichen Gruppen der Metalloide lässt sich bezüglich der Affinität zum Sauerstoffe folgender allgemeine Satz aufstellen:

Die *Affinität des Wasserstoffes* zu den Metalloiden ist in den gesättigten Verbindungen für das erste Glied jeder der 4 natürlichen Familien *positiv*; sie nimmt aber mit dem steigenden Atomgewichte der folgenden Glieder ab, und wird für die höheren Glieder *negativ*. Die negative Affinität finden wir beim Jod, ebenfalls nach den Untersuchungen von Hautefeuille beim Selen. Ferner zeigt das ganze Ver-

halten des Arsen- und Antimonwasserstoffes, dass auch hier die Affinität negativ sein muss. In der Kohlenstoffgruppe tritt die negative Affinität schon beim zweiten Gliede, dem Silicium hervor.

Es lassen sich verschiedene Hypothesen zur Erklärung dieser Thatsache aufstellen; da wir aber über die Natur der Kraft, welche wir Affinität nennen, fast keine Kenntniss haben, bleibt es noch immer etwas frühzeitig solche Hypothesen aufzustellen. Jedenfalls muss man aber, wenn eine solche Hypothese sich an die Moleculartheorie anknüpfen soll, sich erinnern, dass, wenn z. B. die Verbrennungswärme des Chlors im Wasserstoffe durch den Ausdruck $(Cl, H) = 22001^c$ gegeben wird, dieser Ausdruck eigentlich nicht correct ist; denn es reagiren stets Moleküle auf Moleküle u. das Resultat des Versuches ist demnach mehr correct $(Cl_2, H_2) = 44002^c$. Wollte man den der erstgenannten Formel entsprechenden Werth suchen, dann müsste man die Zersetzung der Chlor- u. Wasserstoffmoleküle in die Berechnung hineinziehen, denn es ist in correcter Weise $(Cl_2, H_2) = 2(Cl,H) - (Cl,Cl) - (H,H)$, aber über die relative Grösse der einzelnen Glieder der rechten Seite der Gleichung haben wir noch keine Kenntniss.

Ein interessantes Phänomen in dieser Beziehung bietet die *Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe* dar. Es ist nämlich

$$(C_2,H_2) = -55010^c$$
$$(C_2,H_4) = -10880$$
$$(C,H_4) = +20420.$$

Die Bildung des ersten dieser Kohlenwasserstoffe, des Acetylens, ist von einer sehr bedeutenden Wärmeabsorption begleitet, und man könnte demnach geneigt sein, hieraus den Schluss zu ziehen, dass die Affinität zwischen dem Kohlenstoffe und dem Wasserstoffe negativ sei. Nun ist es aber der Fall, dass die nächsten Moleküle Wasserstoff sich mit dem schon gebildeten niederen Kohlenwasserstoffe unter einer bedeutenden Wärmeentwickelung verbinden, denn es ist

$$(C_2,H_2) = -55010^c$$
$$(C_2,H_4) - (C_2,H_2) = (C_2H_2,H_2) = +44130$$
$$2(C,H_4) - (C_2,H_4) = (C_2H_4,H_4) = +51720$$

und es unterliegt demnach wohl keinem Zweifel, dass die Affinität zwischen dem Kohlenstoffe und Wasserstoffe in der That positiv ist, was auch aus der Bestimmung $(C,H_4) = +20420^c$ hervorgeht. Was mag nun die Ursache des eigenthümlichen Phänomens sein, dass der Kohlenstoff sich gegen Wasserstoff selbst bei hoher Temperatur als unwirksam verhält, so dass er erst bei der höchsten bekannten Temperatur unter dem Einflusse des elektrischen Flammenbogens, sich mit Wasserstoff verbindet und zwar unter Absorption von einer bedeutenden Wärmemenge, dass aber einmal mit Wasserstoff zu Acetylen verbunden, sich die Affinität zum Wasserstoffe als unbefriedigt zeigt, so dass fernere Quantitäten Wasserstoff sich mit dem Acetylen leicht und mit Wärmeentwickelung verbinden!

Betrachtet man das allgemeine Verhalten des Kohlenstoffes etwas näher, dann wird es deutlich, dass das oben besprochene Phänomen als Typus für das Verhalten des Kohlenstoffes gegen alle anderen Körper betrachtet werden kann. Mit keinem Grundstoffe verbindet sich der Kohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur; es bedarf stets einer hohen Temperatur, um ihn mit anderen Körpern zu verbinden, wenn überhaupt solche Verbindungen möglich sind. Es verbindet sich z. B. Sauerstoff mit Schwefel direct, mit Kohlenstoff aber erst bei hoher Temperatur, während die übrigen Metalloide mit Ausnahme des Wasserstoffes sich selbst bei hoher Temperatur mit Kohlenstoff nicht verbinden. Wenn aber die Verbindungen einmal gebildet sind, zeigen sie eine grosse Beständigkeit in der Hitze, wie z. B. das Cyan und der Chlorkohlenstoff, und lassen sich auch leicht mit anderen Körpern verbinden oder um-

setzen, wie z. B. das Kohlenoxyd mit Sauerstoff zu Oxalsäure und Kohlensäure, mit Chlor zu Chlorkohlenoxyd, mit Natronhydrat zu Ameisensäure u. s. w.

Ganz in Uebereinstimmung mit diesem Verhalten des Kohlenstoffes zeigt es sich, dass die Bildung der einfachen Kohlenstoffverbindungen stets, bis auf eine Ausnahme, von einer Wärmeabsorption begleitet ist oder sein würde, falls die directe darstellbar wäre; es ist dieses z. B. der Fall mit dem Acetylen, dem Cyan, dem Schwefelkohlenstoffe und dem Chlorkohlenstoffe. Nur eine Ausnahme ist bekannt: nur mit dem Sauerstoffe verbindet sich der Kohlenstoff unter Wärmeentwickelung, selbst wenn sich nur die niedrigste Oxydationsstufe, das Kohlenoxyd bildet. Vergleicht man aber das Wärmephänomen bei der Bildung der beiden Oxydationsstufen des Kohlenstoffes etwas näher, dann zeigt sich das Verhalten zum Sauerstoffe nur als eine scheinbare Ausnahme. Es ist nämlich

$$(\text{C},\text{O}) = 26800^c$$
$$(\text{CO},\text{O}) = 66800.$$

Während demnach das erste Atom Sauerstoff, welcher sich mit dem Kohlenstoffe verbindet, nur 26800^c entwickelt, ist die Wärmeentwickelung des zweiten Atoms Sauerstoff, welcher das Kohlenoxyd in Kohlens. umändert, 66800^c oder $2^1/_2$ mal so gross. Nach allem, was die Untersuchungen über Oxydation anderer Körper lehren, muss man annehmen, dass das erste Sauerstoffatom die grösste, die folgenden aber eine schwächere Wärmeentwicklung oder wenigstens nicht wie hier, eine bedeutend grössere erzeugen. Es lässt sich deshalb wohl schliessen, dass, wäre die Affinität des Sauerstoffes zum Kohlenstoffe überhaupt nicht so gross wie sie ist, dann würde auch hier das erste Oxydationsproduct mit einer scheinbaren negativen Affinität auftreten.

Das ganze Verhalten des Kohlenstoffes lässt sich einfach dadurch erklären, dass der *Kohlenstoff* sich in dem Zustande, wie wir ihn als *Kohle, Graphit oder Diamant kennen, in einem negativen oder passiven Zustande befindet,* aus welchem er erst herausgebracht werden muss, bevor er mit anderen Grundstoffen chemische Verbindungen bilden kann, und dass ein Kraftaufwand erforderlich ist, um die Ueberführung des Kohlenstoffes von dem passiven Zustande in einen demjenigen anderer Grundstoffe entsprechenden zu bewirken. Die Grösse dieses Kraftaufwandes lässt sich aus den bekannten Daten noch nicht genau bestimmen; es scheint aber, dass sie sehr bedeutend, etwa 70000^c für jedes Atom Kohlenstoff sein wird. Es ist demnach eine solche Wärmemenge, welche jedes Atom Kohlenstoff bei der höheren Temperatur, bei welcher er sich mit anderen Körpern verbindet, aus seiner Umgebung aufnehmen muss, nöthig, bevor er sich mit diesen vereinigt; dann aber tritt der modificirte Kohlenstoff mit seiner specifischen Affinität in Thätigkeit. Die mit der Temperatur stark wachsende specifische Wärme des Kohlenstoffes (Weber C.-Bl. 1872. 673) spricht auch zum Gunsten der Annahme, dass der Kohlenstoff, bevor er chemische Verbindungen bilden kann, seinen molecularen Zustand bedeutend ändern muss. Vf. wird in einer besonderen Mittheilung diese und verwandte Phänomene näher besprechen. (Ber. Chem. Ges. 5. 769.)

Technische Notizen.

Grösste Bleihütte. Die grösste Production dürfte die Bleihütte zu Eureka in Nevada haben, welche jetzt per Tag 140 Ton. Erz verschmilzt, vom 1. Aug. ab aber über 200 Ton. durchsetzen wird. Die abgeänderten Pilz'schen Oefen von Arents mit selbstthätigem Stiche schmelzen in 24 Stdn. 50 Ton. durch, ein grösserer Ofen sogar 70—75 Ton. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. 31. 319.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 51. **Chemisches Central-Blatt.** 18. December 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

C. V. Zenger, Waage zur *Bestimmung der specifischen Gewichte.* Ueber eine solche Waage, welche für flüssige und feste Körper benutzt werden kann, hat Vf. in der letzten Versammlung der British Association folgende Mittheilung gemacht. Bezeichnet p die Mehrbelastung der einen Waagschale, l die Armlänge des Waagbalkens, G das Gewicht des leeren Waagbalkens und d den Abstand des Schwerpunktes vom Drehpunkte, so ist (unter der Voraussetzung, dass der Drehpunkt in der Verbindungslinie der Aufhängepunkte der Waagschalen liegt; die Red.) der Aufschlagwinkel bestimmt durch die Gleichung

$$tang\ u = \frac{pl}{Gd}.$$

Wird nun die Waage so eingerichtet, dass die Constante $\frac{l}{Gd} = 1$ wird, so wird tang u $= p$, also die Tangente des Ausschlagwinkels gleich dem auf die eine Waagschale aufgelegten Mehrgewichte. Wird nun an dem einen Arme mittels eines Hakens und eines feinen Platindrahtes ein Glasstäbchen angehängt und ist das Gewicht dieser drei Theile $= x$, wird weiter das Glasstäbchen in eine Flüssigkeit, z. B. Schwefeläther oder reinen Alkohol von 0,79465 spec. Gew. bei 0° C., eingetaucht, wodurch der Gewichtsverlust y_0 erfolgt, und wird endlich die Waage durch ein am Ende des anderen Waagbalkens angehängtes Gewicht ins Gleichgewicht gebracht, so ist $tang\ u = O = p-(x-y_0)$, also $p = x - y_0$. In einer specifisch schwereren Flüssigkeit wird das Glasstäbchen einen grösseren Gewichtsverlust, z. B. y, erleiden, und es wird sein $tang\ u = p-(x-y)$.

Der Gewichtsverlust y kann als aus zwei Theilen zusammengesetzt betrachtet werden, nämlich aus dem Gewichtsverluste y_0 in reinem Alkohol und dem mit y_1 zu bezeichnenden Mehrverluste in der specifisch schwereren Flüssigkeit, so dass also

$$y = y_0 + y_1 \text{ und}$$
$$tang\ u = p - (x - y_0 - y_1) \text{ oder, da } p = x - y_0,$$
$$tang\ u = y_1 = y - y_0.$$

Da aber die Gewichtsverluste gleich dem Gewichte gleich grosser Volumina v von Alkohol und der dichteren Flüssigkeit sind, so ist auch, wenn das spec. Gew. der beiden Flüssigkeiten mit d_0 und d und das Gewicht der Volumeneinheit Wasser mit γ bezeichnet wird, $tang\ u = v\gamma\ (d-d_0)$. und wird schliesslich das eingetauchte Volumen v gleich der metrischen Volumeneinheit gemacht, so wird

$$tang\ u = d - d_0 \text{ oder}$$
$$d = d_0 + tang\ u.$$

Man erhält also das spec. Gewicht einer Flüssigkeit, ohne Gewichte zu benutzen, indem man den Ausschlagwinkel beobachtet. Der Zeiger der „Tangentenwaage" spielt auf einer

in halbe Grade getheilten Scheibe von 10″ Durchmesser, deren Mitte mit dem Drehungspunkte des Waagbalkens zusammenfällt. Der Waagbalken kann auf und nieder verstellt werden, so dass das Glasstäbchen gerade bis zum Platindrahte eingesenkt werden kann. Die Flüssigkeit, deren spec. Gew. bestimmt werden soll, wird in ein kleines Gefäss gegossen, das nur 2—3 C.-C. zu enthalten braucht. Die Waage ist so eingerichtet, dass ein Ausschlag von 1° einem Gewichte von 17 Mgrm. entspricht, und da die Theilung bis auf halbe Grade geht und mittels des Nonius noch Zehntel dieser halben Grade geschätzt werden können, so können noch 0,8 Mgrm. bestimmt werden. Taucht z. B. das Glasstäbchen der Waage in conc. Schwefelsäure und giebt die Waage dabei einen Ausschlag von 46°, so hat man $tang\ u = tang\ 46^{\circ} = 1{,}03553$ und somit das spec. Gewicht

$$d = 0{,}79465 + 1{,}03553 = 1{,}8302,$$

da, wie erwähnt, d_0 das spec. Gew. von reinem Alkohol bei 0° C. oder einer anderen Flüssigkeit bezeichnet, deren spec. Gew. dem Nullpunkte der Theilung entspricht. Die Waage kann u. A. vortheilhaft Verwendung zur Bestimmung des Zuckergehaltes von Zuckerlösungen, also das Saccharometer, finden. Dabei kann man jede Rechnung vermeiden durch Benutzung einer Tabelle etwa von folgender Einrichtung:

Zuckergehalt in p. c.	Ausschlagwinkel	Tangente	Spec. Gew.
0	11°36′	0,2053	1,0000
1	— 49′	0,2093	1,0040
2	12° 3′	0,2133	1,0080 etc.

Zur Bestimmung des spec. Gewichtes von festen Körpern sind an den einen Arm des Waagbalkens zwei Schälchen angehängt. Während das untere in Wasser eintaucht, wird so viel von dem festen Körper auf das obere aufgelegt, bis der Zeiger auf Null steht; dann wird diese Menge des festen Körpers auf das untere Schälchen unter Wasser gebracht; hierbei gebe die Waage den Ausschlag u_1. Macht nun die unbeladene Waage den Ausschlag u, so ist das spec. Gew. des festen Körpers, wie sich sehr leicht nachweisen lässt:

$$d = \frac{tang\, u}{tang\, u_1}.$$

Es zeige z. B. eine Waage in unbelastetem Zustande den Ausschlag von 19°; es werden auf die obere Schale Granaten aufgelegt, bis der Zeiger auf Null kommt, der Ausschlag beim Eintauchen derselben in Wasser betrage 10°, dann ist das spec. Gewicht

$$d = \frac{tang\ 19^{\circ}}{tang\ 10^{\circ}} = \frac{0{,}3443}{0{,}1763} = 3{,}4697.$$

Das Pyknometer ergab $d = 3{,}470$. Für Körper von höherem spec. Gew. als 3 belastet man das obere Schälchen derart, dass die Waage um 45—50° ausschlägt. Bezeichnet man diesen Winkel mit u_0, so wird

$$d = \frac{tang\ u_0 - tang\ u_1}{tang\ u_1 - tang\ u}.$$

Schliesslich wird noch bemerkt, dass die beschriebene Waage von dem Mechaniker Oertling in London, Moorgate Street 25, gebaut wird. (D. Ind.-Ztg. 1872. 473.)

4. Organische Chemie.

M. Nencki, Untersuchungen über die *Harnsäuregruppe*. Dritte Mittheilung (vergl. C.-Bl. 1872. 229). Durch Einwirkung von Cyangas auf eine wässrige Lösung von Barbitursäure erhält man einen krystallinischen Körper, den Vf. *Cyanmalonylharnstoff*, $C_6H_4N_4O_3$, nennt; seine Entstehung erfolgt nach der Gleichung $C_4H_4N_2O_3 + C_2N_2 = C_6H_4N_4O_3$. Er wird beim Kochen mit OH_2 nicht zersetzt, bräunt sich, trocken erhitzt, erst bei 240° und liefert ein geringes Sublimat, während der grösste Theil verkohlt. Conc. Schwefelsäure wirkt schon bei 100° darauf ein und liefert unter starker Kohlensäureentwickelung mehrere neue Producte. Von conc. Salpetersäure wird er nur schwierig gelöst. Beim Auflösen in kalter Kalilauge geht er unter Aufnahme von Wasser in das in Nadeln krystallisirende Kalisalz einer neuen Säure, der *Cyanuromalsäure* über, welches die Zusammensetzung $C_6H_4KN_4O_4$ besitzt. Bei dem Versuche, aus der alkalischen Lösung die freie Säure durch Salzsäure abzuscheiden, verbreitete die Flüssigkeit einen intensiven Geruch nach Blausäure. Es findet hier also augenscheinlich eine theilweise Zersetzung statt. Die freie Cyanuromalsäure ist im Wasser schwer löslich und scheidet sich aus der alkalischen Lösung nach Zusatz einer stärkeren Säure in kleinen Drusen, die aus mikroskopischen, concentrisch gruppirten Nadeln bestehen, aus. Durch Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung wird das cyanuromals. Kalisalz gefällt, es entsteht jedoch dabei ein anderer, in heissem Wasser leicht löslicher Körper, den Vf. in einer späteren Mittheilung beschreiben will. Die Cyanuromal-

säure ist sehr unbeständig und zersetzt sich an der Luft unter Freiwerden von Blausäure; auf diesem Umstande beruht es, dass Vf. bei der Analyse der freien Säure nicht ganz übereinstimmende Zahlen erhalten konnte. Die freiwillige Zersetzung kann leicht durch wiederholtes Auflösen in Kalilauge und Fällen mit Salzsäure oder auch durch Kochen mit der letzteren beendigt werden. Das hierbei neu entstehende Product ist eine einbasische, in Nadeln krystallisirende Säure, deren Entstehung aus der vorigen die Gleichung: $C_6H_6N_4O_4 = C_5H_5N_3O_4 + CNH$ veranschaulicht. Die Säure, der diese Zusammensetzung zukommt, ist identisch mit der von Baeyer durch Erhitzen von Barbitursäure mit Harnstoff erhaltenen *Malobiursäure* (C.-Bl. 1865. 1001). Indess ist zu bemerken, dass, während Baeyer die freie Säure als körnigen Niederschlag beschreibt, Vf. dieselbe nach achtmaligem Umkrystallisiren in schönen atlasglänzenden Nadeln erhalten konnte; auch das Ammoniaksalz lässt sich durch wiederholtes Reinigen krystallinisch erhalten. Das Kalisalz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich und scheidet sich beim Erkalten der heissen Lösung in langen Nadeln von der Zusammensetzung $C_5H_4KN_3O_4 + H_2O$ aus. (Berl. Ber. 5. 886.)

F. Hobrecker, Ueber *Reductionsproducte der Nitracetamidverbindungen.* Behandelt man *Nitracetamidobenzol* mit granulirtem Zinn und roher Salzsäure, so erhält man salzsaures *Diamidobenzol* in mehreren Centimeter langen, breiten, sehr dünnen Prismen vom Schmelzp. 140°. — *Nitracetamidotoluol* giebt bei gleicher Behandlung ein Chlorhydrat, aus dem durch Natriumhydrat eine Base erhalten wird, welche Vf. *Aethenyldiamidotoluol* oder *Aethenyltoluylendiamin* nennt: $(C_2H_3)(C_7H_6)H\}NH_2$. Auf ähnliche Weise wurde das *Aethenylxylendiamin* oder *Aethenyldiamidoxylol* aus Nitracetamidoxylol erhalten. Lässt man auf diese Base in ätherischer Lösung Chlorkohlensäureäther einwirken, so erhält man *Aethenyldiamidoxylolurethan.* Wenn man Diamidobenzol acetylirt, nitrirt und dann reducirt, erhält man verschiedene Amidoverbindungen, aus denen Vf. zunächst das Aethenyltriamidobenzol in Form langer weisser Nadeln isolirt hat. (Ber. Chem. Ges. 5. 920.)

Aug. Kekulé und **A. Franchimont,** Ueber das *Benzophenonchlorid* und die Bildung von *Anthrachinon* bei der Darstellung von Benzophenon. Das Benzophenonchlorid lässt sich durch Erhitzen von Benzophenon mit Phosphorsuperchlorid und Destilliren im Vacuum leicht in reinem Zustande darstellen. Es siedet bei 671 Mmtr. constant bei 220° und bei gewöhnlichem Luftdrucke unter geringer Zersetzung bei 298—300°, oder wenn sich der ganze Quecksilberfaden im Dampfe befindet, bei 305°. Es ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, fast geruchlos und nimmt erst durch Anziehen von Feuchtigkeit den Geruch von Benzophenon und Salzsäure an. Von Wasser wird es in der Kälte nur sehr langsam, in der Hitze rasch zersetzt; dabei wird Benzophenon regenerirt. — Das zu diesen Versuchen benutzte Benzophenon war durch Destillation von benzoës. Kalk ohne Zusatz von Aetzkalk dargestellt worden. Hierbei wurde das Auftreten einer geringen Menge von Anthrachinon beobachtet. Diese Bildung kann nicht wohl einer Verunreinigung der Benzoësäure zugeschrieben werden, man muss vielmehr annehmen, das Anthrachinon entstehe durch eine eigenthümliche Condensation der Benzoësäure. Diese Annahme dürfte sogar einigermaassen wahrscheinlich erscheinen, wenn man bedenkt, dass das Anthrachinon die Zusammensetzung eines zweiten Anhydrids der Benzoësäure besitzt. Man hat nämlich:

$$2\,C_7H_6O_2 - H_2O = C_{14}H_{10}O_3 \text{ Benzoyl-Anhydrid.}$$
$$C_{14}H_{10}O_3 - H_2O = C_{14}H_8O_2 \text{ Anthrachinon.}$$

In welcher Weise diese Condensation gedacht werden kann, wollen die Vff. für den Augenblick nicht eingehender erörtern; sie bemerken nur, dass unter den verschiedenen Vorstellungen, die man sich bilden kann, eine ist, welche zu der jetzt gebräuchlichen Anthrachinonformel führt, dabei aber den beiden Sauerstoffatomen ihren Platz an den mittleren Kohlenstoffatomen des Anthracens anweist. Ein anderes Nebenproduct bei der Darstellung des Benzophenons trat in so geringer Menge auf, dass es bis jetzt nicht näher untersucht werden konnte. Aus den am höchsten siedenden Producten von der Rectification des rohen Benzophenons schieden sich nämlich bei Zusatz von Aether feine Krystalle aus, die sich schwer in Aether, noch schwerer in Alkohol, dagegen leicht in Benzol lösten und durch Umkrystallisiren in Form glänzender Prismen erhalten wurden. Der Schmelzpunkt wurde bei 145° gefunden. Eine, freilich nur mit sehr wenig Substanz ausgeführte Verbrennung führte zu Zahlen, welche am besten mit der Formel $C_{14}H_{10}$ übereinstimmen. (Ber. Chem. Ges. 5. 908.)

Aug. Kekulé und **A. Franchimont,** Ueber das *Triphenylmethan.* Schliesst man Quecksilberdiphenyl und Benzylenchlorid, $C_6H_5.CHCl_2$, in Röhren ein, erhitzt auf 150—155° und zieht das entstandene Triphenylmethan mit Aether aus, so lässt sich dieses durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder besser aus heissem Benzol reinigen. Es hat die Zusammensetzung $CH(C_6H_5)_3$, ist ein fester, schön krystallisirender Körper, schmilzt bei 92,5° und scheint bei etwa 355° zu sieden. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, in siedendem Alkohol, heissem Benzol etc. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich sowohl beim Erkalten als beim Verdunsten in wohl ausgebildeten,

stark glänzenden und luftbeständigen Krystallen aus. Eine Lösung in heissem reinen Benzol setzt beim Erkalten grosse wasserhelle Krystalle von völlig verschiedener Form ab, die beim Liegen an der Luft weiss und undurchsichtig werden und sich dann leicht zu Pulver zerreiben lassen. Ein solches Verwittern eines aus Benzol krystallisirten Kohlenwasserstoffes ist bis jetzt noch nicht beobachtet worden und schien Anfangs schwer zu deuten. Der Versuch lehrte bald, dass diese Krystalle eine Verbindung von Triphenylmethan und Benzol sind, und dass sie auf 1 Mol. Triphenylmethan genau 1 Mol. Benzol enthalten. Die Verbindung schmilzt bei 76°, verliert dabei allmälig das Benzol und schmilzt schliesslich wie das aus Alkohol krystallisirte Triphenylmethan bei 92,5°. Werden die Krystalle der Luft ausgesetzt, so lassen sie unter allen Erscheinungen des Verwitterns Benzol entweichen; die nach einigen Stunden gebildeten Verwitterungs-Pseudomorphosen lassen sich leicht zu Pulver zerreiben; sie sind reines Triphenylmethan von dem Schmelzpunkte 92,5°. Aus Toluol krystallisirt auffallender Weise nur Triphenylmethan aus; eine Verbindung beider Kohlenwasserstoffe konnte nicht erhalten werden. Von gewöhnlicher Schwefelsäure wird das Triphenylmethan selbst beim Erhitzen nur äusserst langsam angegriffen. Rauchende Schwefelsäure erzeugt schon in der Kälte langsam, rascher beim Erhitzen eine Sulphosäure, welcher nach einer Analyse des Barytsalzes die Formel $\mathrm{CH(C_6H_4.SO_3H)_3}$ zukommt. Das in Wasser lösliche, aber durch Alkohol fällbare Barytsalz bildet feine weisse Nadeln. Andere Salze konnten nicht krystallisirt erhalten werden, aber die aus dem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff dargestellte Säure erstarrte nach dem Eindampfen bei längerem Stehen zu einer krystallinischen Masse. Die Nitroderivate des Triphenylmethans scheinen wenig erquickliche Eigenschaften zu besitzen und sind bis jetzt nicht näher untersucht worden. In Betreff anderer Substitutionsproducte haben die Vff. sich vorläufig mit der Beobachtung begnügt, dass Brom substituirend einwirkt. (Ber. Chem. Ges. 5. 916.)

Karl Heumann, Ueber *chlorirte Azoderivate des Benzols*. Festes Chlornitrobenzol (α-Modification), das vollständig von der gleichzeitig bei der Bereitung entstehenden flüssigen isomeren Verbindung befreit war und den richtigen Schmelzpunkt (83°) zeigte, wurde mit wenig Alkohol übergossen und etwa mit dem anderthalbfachen Volumen concentrirter alkoholischer Kalilösung erwärmt. Das Product war ein Körper von der Zusammensetzung

$$\mathrm{C_{12}H_8Cl_2N_2O} = \begin{array}{c}\mathrm{C_6H_4ClN{-}NClH_4C_6,} \\ \vee \\ \mathrm{O}\end{array}$$

welche Formel dem *Dichlorazoxylbenzol* angehört. Sein Schmelzpunkt liegt bei 155—156°. Ausser diesem Körper bilden sich bei seiner Entstehung noch ölartige, aromatisch riechende und nicht krystallisirbare Producte von rother Farbe, wie sie auch bei der Behandlung des nicht chlorirten Nitrobenzols mit alkoholischem Kali entstehen. Wasser löst einen Theil dieser Stoffe auf und färbt sich dadurch dunkelroth, auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich jedoch das Gelöste fast vollständig wieder aus. Auch die flüssige (β-)Modification des Chlornitrobenzols lieferte Dichlorazoxybenzol, allein in geringerer Menge; Vf. glaubte demnach, dass letzteres wohl nur von einer Beimengung der α-Modification herrührt. — Das Dichlorazoxybenzol lässt sich leicht nitriren; es giebt beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure *Dichlordinitroazoxybenzol*,

$$\begin{array}{r}\mathrm{C_6H_3Cl(NO_2)N{-}NClH_4C_6.} \\ \vee \phantom{\mathrm{ClH_4C_6.}} \\ \mathrm{O} \phantom{\mathrm{ClH_4C_6.}}\end{array}$$

Dasselbe schmilzt bei 134° und ist in Wasser gar nicht, in kaltem und selbst in siedendem Alkohol nur äusserst schwer löslich; es besitzt schönen Seideglanz und zeichnet sich durch bedeutende Biegsamkeit seiner Krystallnadeln aus, wodurch das Pulvern derselben sehr erschwert wird. Reductionsversuche des Körpers mit alkoholischem Schwefelammonium scheinen befriedigende Resultate zu liefern, doch ist es schwierig, die wahrscheinlich entstehende Amidoverbindung rein zu erhalten. Weitere Versuche werden hoffentlich zu günstigem Ergebnisse führen. — Durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure wurde aus dem Dichlorazoxybenzol ein Atom Θ abgespalten und dasselbe in *Dichlorazobenzol* verwandelt. Dies schmilzt bei 183°, löst sich nicht in Wasser und wenig in kaltem Alkohol, dagegen leichter in siedendem und krystallisirt alsdann beim Erkalten in langen gelbrothen Nadeln, welche jedoch jenen grün metallischen Reflex nicht besitzen, der bei der Darstellung dieses Körpers aufgetreten war. Die Wirkungsweise der Schwefelsäure erscheint einigermaassen auffallend, und es ist nur anzunehmen, dass das Dichlorazobenzol nicht der einzige Körper ist, der bei jener Reaction aus dem Dichlorazoxybenzol entsteht. Die Ausbeute ist keine allzu geringe, doch bilden sich immerhin beträchtliche Mengen von Farbstoffen und anderen nicht krystallisationsfähigen Körpern; möglich also, dass der austretende Sauerstoff von einer dieser Verbindungen in Anspruch genommen wird. Genau derselbe Körper bildet sich auch auf andere Weise aus Dichlorazoxybenzol, nämlich durch Destillation desselben mit alkoholischem Kali, wie dies auch die Analogie mit Azoxybenzol nicht anders erwarten liess. Die Reaction des alkoholischen Kalis auf das feste Chlornitrobenzol verläuft, wenn man nicht besondere Vorsichtsmaassregeln anwendet, äusserst heftig: unter Entwickelung eines dichten rothgelben Rauches wird fast die ganze Masse in poröse Kohle verwandelt. Dabei sublimirt ein gelbrother Körper und gleichzeitig condensiren

sich weissgelbe Oeltropfen, welche bei näherer Untersuchung als *Chloranilin* erkannt wurden. Bei jener bedeutenden Reaction während der Destillation des Chlornitrobenzols mit Kali ist das Auftreten nicht unbeträchtlicher Mengen von Ammoniak nicht auffallend, sondern findet seinen Grund einfach in der tiefer gehenden Zersetzung vorhandener stickstoffhaltiger Körper. Natürlich ist unter solchen Umständen die Ausbeute des gewünschten Destillationsproductes nur eine verhältnissmässig geringe, doch wird auch in diesem Falle Rasenack's Vorschrift, bei der Darstellung des Azobenzols Kochsalz vor der Destillation zuzusetzen, mit Vortheil angewandt werden können. Die erhaltenen gelbrothen Krystallrinden werden zur Entfernung des Chloranilins mit Salzsäure und Wasser gewaschen und zur weiteren Reinigung zweimal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Sie bilden röthlichgelbe Nadeln, welche bei 183° schmelzen und die Zusammensetzung des Dichlorazoxybenzols haben.

Die Wirkung reducirender Agentien, wie Schwefelammonium in statu nascendi auf eine alkoholische Lösung des Dichlorazobenzols hat Vf. auch zum Gegenstande der Untersuchung gemacht und dabei weisse Krystallnadeln erhalten, die wahrscheinlich Dichlorhydrazobenzol sind, doch liess der Mangel an Material keine ferneren Prüfungen zu. Vf. beabsichtigt, die vorliegende Arbeit fortzusetzen und namentlich auch auf die analogen Bromverbindungen auszudehnen, um dann weiter auch die entsprechend substituirten Azoderivate der Toluolreihe, welche selbst noch wenig bekannt sind, in den Kreis seiner Untersuchungen zu ziehen. (Ber. Chem. Ges. 5. 910.)

A. W. Hofmann und **A. Geyger**, Ueber die Einwirkung *des Natriums auf chlorirte Nitroverbindungen.* Vff. berichten, durch die vorstehende Mittheilung von Heumann veranlasst, über einige ältere unvollendet gebliebene Versuche mit Chlornitrobenzol. Wenn man festes Chlornitrobenzol vom Schmelzpunkte 83° in wasserfreiem Aether auflöst und allmälig kleine Stücke metallischen Natriums in die Lösung einträgt, so überzieht sich das Metall mit einer dunklen Kruste u. verwandelt sich nach und nach gänzlich in eine schwarze bröckliche Masse. Trocken der Luft ausgesetzt, erwärmt sich dieser Körper, während seine schwarze Farbe in Gelb übergeht. In Wasser löst er sich mit rother Farbe auf. Bei der grossen Veränderlichkeit der Verbindung haben die Vff. es kaum versucht, dieselbe in einem für die Analyse geeigneten Zustande zu erhalten. Es schien mehr Aussicht vorhanden, durch Darstellung von Zersetzungsproducten einigen Aufschluss über die Zusammensetzung dieser merkwürdigen Substanz zu erlangen. Von der Ansicht ausgehend, dass eine Natriumverbindung vorläge, versuchten sie zunächst die Einwirkung von Jodmethyl, um womöglich das Natrium durch Methyl zu ersetzen. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Jodmethyl auf den in wasserfreiem Aether suspendirten schweren Körper nicht ein, wird die Mischung aber einige Stunden lang bei 100° in zugeschmolzenem Rohre digerirt, so entsteht eine gelbe, schwach krystallinische Masse. Wenn diese alsdann mit Wasser der Destillation unterworfen wird, so zeigt sich im Destillate ausser viel Jodmethyl stets eine gewisse Menge von unverändertem festen Nitrochlorbenzol, obgleich die schwarze Verbindung von der Einwirkung des Jodmethyls durch mehrfaches Waschen mit wasserfreiem Aether von dem etwa noch mechanisch anhängenden überschüssigen Nitrochlorbenzol möglichst befreit worden war. Im Rückstande bleibt ein gelbes Harz, aus welchem durch häufiges Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus derselben Flüssigkeit schwach gelblich gefärbte Nadeln erhalten wurden, die in Wasser ganz unlöslich, in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, leichter in siedendem Alkohol und leicht löslich in Aether sind; der Schmelzpunkt wurde bei 155° gefunden. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Dichloroxyazobenzols, $\Theta_{12}H_8Cl_2N_2\Theta$. — Bei Behandlung des schwarzen Körpers mit conc. Salzsäure tritt starkes Erwärmen ein und es entsteht eine gelbe krystallinische Verbindung, welche sich der durch Jodmethyl erhaltenen völlig gleich verhält und aus der sich ebenfalls Chloroxyazobenzol abscheiden lässt. Seine Identität mit dem durch Jodmethyl erhaltenen wurde durch die Bestimmung des Schmelzpunktes festgestellt. Wird der schwarze Körper unter Aether tropfenweise mit Chlorbenzoyl versetzt, so tritt eine heftige Reaction ein und nach kurzer Zeit ist die schwarze Farbe in Gelb übergegangen. Nach Zusatz von Wasser und Abdestilliren des Aethers scheidet sich eine Krystallmasse ab, aus welcher man durch Behandlung mit Wasserdampf auch wieder Nitrochlorbenzol abtreiben kann. Wird die rückständige Krystallmasse zwischen Fliesspapier gepresst und aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man eine in schönen langen Säulen anschiessende Verbindung. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und in Aether; sie schmilzt bei 125°. Die Analyse dieses Körpers führte zu der Formel $\Theta_{26}H_{18}N_2Cl_2\Theta_3$. Dieser Formel nach lässt sich die Verbindung als ein hydrirtes Dichloroxyazobenzol betrachten, in dem die beiden Wasserstoffatome durch Benzoylgruppen ersetzt sind, und man ist versucht, in dem schwarzen Körper eine entsprechende Natriumverbindung zu erblicken, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt:

Hydroverbindung $C_6H_4ClN—O—NClH_4C_6$
$\qquad\qquad\qquad\qquad |\qquad\quad |$
$\qquad\qquad\qquad\qquad H\qquad H$

Natriumverbindung $C_6H_4ClN—O—NClH_4C_6$
$\qquad\qquad\qquad\qquad |\qquad\quad |$
$\qquad\qquad\qquad\qquad Na\qquad Na$

Benzoylverbindung $C_6H_4ClN—O—NClH_4C_6$
$\qquad\qquad\qquad\qquad |\qquad\quad |$
$\qquad\qquad\qquad\qquad C_7H_5O\qquad C_7H_5O.$

Hiernach würde die Wirkung des Natriums auf das Chlornitrobenzol einfach darin bestehen, dass ein Theil des Sauerstoffes aus den Nitrogruppen zweier Moleküle Chlornitrobenzol durch das Natrium eliminirt werden und dass sich zwei Natriumatome dem gebildeten Dichloroxyazobenzol hinzuaddiren. Die Vff. legen dieser Interpretation keinen allzu hohen Werth bei; jedenfalls bleibt die Reproduction von Chlornitrobenzol in diesen Reactionen noch zu erklären. Die Vff. haben versucht, die oben angenommene Hydroverbindung darzustellen. Wird Dichloroxyazobenzol mit alkoholischem Schwefelammonium in zugeschmolzener Röhre bei 100° digerirt, so bleibt nach dem Abdestilliren des Schwefelammoniums eine krystallinische Masse zurück, welche bei raschem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne wasserhelle Krystalle liefert. Diese Krystalle sind in Wasser unlöslich, im Alkohol dagegen ziemlich leicht löslich und schmelzen bei 122° C. Die Analyse zeigte jedoch, dass bei dieser Behandlung auch der Sauerstoff des Dichloroxyazobenzols eliminirt und die Hydroverbindung des Dichlorazobenzols $C_{12}H_{10}Cl_2N_2$ gebildet worden war. Wird die alkoholische farblose Lösung der Krystalle von Hydrodichlorazobenzol längere Zeit an der Luft gekocht oder auch nur unter Zusatz von Thierkohle zum Sieden erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und es scheiden sich beim Erkalten lange seideglänzende gelbe Nadeln aus, die in kaltem Alkohol schwer löslich sind und bei 184° schmelzen. Diese Krystalle sind offenbar nichts anderes als Dichlorazobenzol.

In der Hoffnung, ein leichter fassbares Product zu erzielen, haben die Vff. noch einige dem Chlornitrobenzol analoge Verbindungen mit Natrium behandelt. Natrium wirkt auf die bei gewöhnlicher Temperatur *flüssige Modification* (Schmelp. 15° C.) des *Nitrochlorbensols* in ätherischer Lösung nicht ein, selbst tagelanges Sieden, sowie Digestion in geschlossener Röhre bei 100° ergaben kein Resultat. — *Bromnitrobenzol* vom Schmelzp. 126° verhält sich dem festen Chlornitrobenzol völlig analog; es entsteht bei der Behandlung mit Natrium ebenfalls ein schwarzer Körper, welcher mit Salzsäure oder Jodäthyl zersetzt, Dibromoxyazobenzol liefert. Dieser Körper krystallisirt aus Alkohol in kleinen Blättchen u. schmilzt bei 172°. Die Analyse ergab $C_{12}H_8Br_2N_2O$. — *Chlornitrotoluol* mit Natrium in ätherischer Lösung behandelt, giebt ebenfalls ein schwarzes, natriumhaltiges, leicht oxydirbares Product, welches durch Salzsäure in Dichloroxyazotoluol verwandelt wird. Nach der Reinigung durch Umkrystallisiren aus Alkohol bildet dieser Körper kleine verfilzte Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer und in Aether leicht löslich sind; ihr Schmelzp. liegt bei 128°. Die Zusammensetzung ist $C_{14}H_{12}Cl_2N_2O$.

Schliesslich wird noch bemerkt, dass alle Versuche, aus Nitrobenzol in ätherischer Lösung eine schwarze Metallverbindung hervorzubringen, fehlgeschlagen sind. Metallisches Natrium übt auf in wasserfreiem Aether gelöstes Nitrobenzol kaum irgend welche Wirkung aus. Es bestätigt sich also hier von Neuem die so oft gemachte Erfahrung, dass die Benzolderivate, bei deren Bildung mehrere Atome oder Atomgruppen sich dem Wasserstoffe substituirt haben, unter dem Einflusse chemischer Agentien ein ganz anderes Verhalten zeigen, als diejenigen, in denen nur ein Atom Wasserstoff vertreten ist. (Ber. Chem. Ges. 5. 915.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Pasteur, Ueber die Erzeugung von *Alkohol in den Früchten*. Vf. berichtet zuvörderst über einige ältere Versuche von **Lechartier** über diesen Gegenstand. Derselbe schloss Früchte (Aepfel, Citronen, Kirschen, Stachelbeeren) in Gläser ein und verband diese mit Eprouvetten, welche über der Quecksilberwanne aufgestellt waren. Auf diese Weise liessen sich zwei Perioden in der Veränderung der Früchte darthun. Während der ersten erfolgte nach der Absorption des Sauerstoffes der mit eingeschlossenen Luft eine langsame und regelmässige Kohlensäureentwickelung, welche allmälig schwächer wurde und nach einer gewissen Zeit ganz aufhörte; in der darauf folgenden Periode begann die Kohlensäureentwickelung von Neuem und wurde lebhafter als in der ersten Periode. Die erste Periode dauerte einige Monate; als nach Beendigung derselben die Früchte in einem Mörser zerquetscht und destillirt wurden, konnte in allen Fällen die Gegenwart von Alkohol nachgewiesen werden, welcher sich hier offenbar nicht durch den Einfluss von Hefe gebildet haben konnte. Auch konnten unter dem Mikroskope keine Hefezellen wahrgenommen werden.

Pasteur hat ähnliche Versuche ausgeführt, jedoch mit dem Unterschiede, dass er die Früchte nicht in gewöhnlicher Luft, sondern in Kohlensäure einschloss. Unter diesen Umständen vermochte er unmittelbar, schon nach 24 Stunden, die Entstehung von Alkohol nachzuweisen. Dies Resultat erscheint wichtig, wenn man es in dem Sinne der von Pasteur vertretenen Ansichten auffasst: dann erscheint nämlich die Entstehung des Alkohols als eine Folge des Umstandes, dass das chemische und physische Leben der Fruchtzellen sich unter neuen Bedingungen fortsetzt, die den innerhalb der Hefezellen verlaufenden ähnlich sind. Uebrigens konnte während dieses Vorganges auch eine geringe Entwickelung von Wärme beobachtet werden. (C. r. **75.** 1054.)

Pasteur knüpft an einen Einwurf an, den Fremy gegen seine auf S. 791 mitgetheilten Versuche über die *Gährung* erhoben hatte. Letzterer hat nämlich den Versuch Pasteur's, nach welchem Most, der mit einem Tropfen Saftes aus dem Innern einer Weinbeere versetzt war, nicht in Gährung gerieth, als nicht entscheidend erklärt, da es ihm, wie er angiebt, nicht gelungen ist, einen einzigen kleinen Tropfen Saft in alkoholische Gährung zu versetzen. Pasteur zerrieb eine Weintraube in einem Mörser und brachte von dem Safte in eine grössere Anzahl kleiner Glasröhrchen je einen Tropfen, durch welchen jedes Röhrchen halb gefüllt wurde, schmolz darauf die Oeffnungen der Röhrchen zu, und überliess das Ganze einer Temperatur von 20°. Nach 48 Stunden befand sich der Inhalt sämmtlicher Röhrchen in voller Gährung und unter dem Mikroskope konnte man zahllose Hefezellen beobachten. Eine Wiederholung der Versuche mit anderen Trauben ergab immer das gleiche Resultat. Pasteur hatte ein solches Röhrchen in die Sitzung der Akademie mitgebracht und öffnete dasselbe, indem er die Spitze abbrach. Man vernahm deutlich das Ausströmen der Kohlensäure und auf der Oberfläche der Flüssigkeit zeigte sich nachher eine Schaumschicht.

An diese Mittheilung knüpft sich abermals ein Zwiegespräch zwischen **Pasteur** und **Fremy**, welches sich auch noch in der folgenden Sitzung der Akademie fortsetzt und sich im Wesentlichen um die bekannte Differenz der Anschauungen Beider dreht. Fremy fasst nochmals alle seine Einwürfe gegen Pasteur's Anschauung zusammen, ohne eine experimentelle Widerlegung derselben zu bringen. Er hebt als den Kern seiner Ansichten nochmals hervor, das er die Gährung nicht als eine Wirkung der Entwickelung der Hefezellen ansieht, die Arten der Gährung nicht durch die Art des Fermentes, sondern durch die Producte der Gährung unterscheidet etc. Pasteur seinerseits weist die ganze Discussion Fremy's zurück und constatirt zunächst, dass er die Richtigkeit eines von Fremy angezweifelten und nach seiner (Pasteur's) Auffassung entscheidenden Versuches (des eben beschriebenen) von Neuem dargethan, und verlangt schliesslich, dass die Akademie eine Commission erwähle, welche die Genauigkeit folgender Beobachtungen Pasteur's prüfen solle: 1. Gekochter Weinmost gährt niemals in Berührung mit Luft, welche von den in ihr schwebenden Keimen befreit ist; 2. derselbe gekochte Most gährt, wenn man eine kleine Quantität von Wasser, mit dem man eine Weintraube äusserlich abgewaschen hat, hinzusetzt; 3. derselbe gekochte Most gährt nicht, wenn man solches Waschwasser, nachdem es vorher gekocht worden ist, hinzufügt; 4. derselbe Most gährt nicht, wenn man einen Tropfen aus dem Innern einer Traube gewonnenen Saftes hinzusetzt; 5. Weintrauben, welche man in eine Atmosphäre von Kohlens. bringt, geben unmittelbar Alkohol; 6. im Innern der Weinbeeren, welche zu diesem Versuche gedient haben, findet man keine Hefezellen, selbst wenn die erzeugte Alkoholmenge beträchtlich ist; 7. einzelne Tropfen des Saftes zerquetschter Weinbeeren gähren ebenso wie grosse Massen; 8. in natürlichem und filtrirtem Traubenmoste entsteht die Art von Hefe, welche Pasteur bei seinen früheren Untersuchungen (1862) beschrieben und abgebildet hat, sie erscheint sogleich in ihrer eigentlichen Grösse und nicht in allen verschiedenen Grössenverhältnissen zwischen einem eben wahrnehmbaren Punkte und langen aus Zellen bestehenden Fäden. Der letztere Versuch ist gegen Trécul gerichtet.

Fremy will von der Einsetzung einer solchen Commission nichts wissen, schlägt vielmehr vor, dass sich Pasteur und Trécul unter Hinzuziehung einiger anderen Gelehrten mit ihm vereinigen mögen, um den Gegenstand der Discussion aufzuklären, denn es komme hierbei weniger auf die Feststellung von Thatsachen an, als vielmehr auf die Deutung, die man denselben gebe. Dies weist

Pasteur zurück, da es ihm nur darauf ankomme, die Richtigkeit seiner Versuche Fremy gegenüber auch von anderer Seite constatirt zu wissen. Nachdem nun Fremy ausgesprochen, dass er weit entfernt sei, die Genauigkeit der Arbeiten Pasteur's in Frage zu ziehen und Letzterer dies acceptirt hat, verläuft dieser Streit, der nicht ohne Bitterkeit und auch nicht ohne politische Seitenblicke geführt worden ist (Pasteur wirft Fremy u. A. vor, dass er als ein Verfechter deutscher Ansichten auftrete), zunächst ohne Resultat. (C. r. **75.** 1058. 1062. 1063. 1065. 1170. 1172. 1217).*

---

*Bei dieser Gelegenheit mögen noch einige früher auf denselben Gegenstand bezügliche Arbeiten Pasteur's, Fremy's und Anderer Erwähnung finden: **Balard**, Beobachtungen über eine

Tréoul, Bemerkungen über den *Ursprung des Milchsäure- und Alkoholfermentes*. Vf., welcher insofern den Ansichten Fremy's nicht ferne steht, als er die Entstehung der Hefe auf Urzeugung zurückführt, benutzt die Gelegenheit der Controverse zwischen den Genannten, um seine Ansichten über diesen Gegenstand nochmals im Zusammenhange zu reproduciren. Ohne in das Detail der Mittheilung einzugehen, beschränken wir uns, mit des Vf's. eigenen Worten ein Resumé seiner Anschauungen zu geben: Das Milchsäure-, wie das Alkoholferment entstehen direct oder indirect aus plasmatischen Substanzen oder gelösten Albuminoiden; das Milchsäureferment kann sich in Alkoholhefe, diese in Mycoderma und dies in Penicillium umwandeln, oder die Alkoholhefe geht direct in Penicillium über, ohne den mycodermischen Zustand zu passiren; die Sporen von Penicillium können in Alkoholhefe übergehen. Hierauf folgt eine Discussion zwischen Tréoul u. Pasteur. (C. r. **75**. 1160. 1167. 1168.)

M. Nencki, Die *Wasserentziehuvg im Thierkörper*. (Ber. Chem. Ges. **5**. 890.)

7. Analytische Chemie.

J. Kolb, Ueber die *Analyse des Chlorkalkes*. Die zu diesem Zwecke von Calvert vorgeschlagene Methode (C.-Bl. 1872. 472) führt zu unrichtigen Resultaten. Eine erste Fehlerquelle liegt in dem Umstande, dass, wenn man die mit Kohlensäure behandelte Chlorkalklösung (zur Zersetzung des gebildeten Calciumdicarbonates) zum Sieden erhitzt, die in der Flüssigkeit gelöste unterchlorige Säure zersetzend auf kohlens. Kalk wirkt; da Calvert aus der Menge des letzteren den Gehalt des Chlorkalkes an unterchlorigs. Salze berechnet, muss in Folge dessen ein zu niedriges Resultat erhalten werden. Eine andere Fehlerquelle liegt darin, dass der Kalk etwas löslich in Chlorcalcium, also auch in Chlorkalk ist. Die Lösung des letzteren enthält deshalb immer einen Ueberschuss von Kalk und da dieser durch Einleiten von Kohlensäure und kohlens. Kalke umgewandelt wird, so addirt sich der hierdurch verursachte Fehler in der Rechnung zu jenem. — Wenn der Chlorkalk nach Calvert's Formel zusammengesetzt wäre, so müsste man, wenn man 1 Lit. Chlorgas durch überschüssigen Kalk absorbiren lässt und das Product mit Salzsäure behandelt, anstatt 1 Lit. nur $^2/_3$ Lit. Chlor wieder erhalten nach: $CaOClO + 2CaCl + 2HCl = 3CaCl + 2HO + 2Cl$; der Versuch zeigt dagegen, dass man auf diese Weise das ganze Chlor wiedergewinnt, was für eine Zusammensetzung aus gleichen Molekülen Chlorcalcium und unterchlorigs. Kalke spricht, denn $CaOClO + CaCl + 2HCl = 2CaCl + 2HO + 2Cl$. Letzteres ist auch den Chlorkalkfabrikanten wohlbekannt; jedenfalls würden sie einen Verlust von $^1/_3$ Chlor längst constatirt haben. (C. r. **75**. 1181.)

E. Feltz theilt mehrere Versuchsreihen mit, aus denen er die Schlussfolgerung zieht, dass *Rohrzucker die alkalische Kupferlösung reducirt*. Hiernach sind die Bestimmungen von Traubenzucker in Flüssigkeiten, die neben demselben noch Rohrzucker enthalten, ungenau und werden vollständig werthlos, wenn es sich darum handelt, geringe Mengen von Glykose in grossen Ueberschüssen von krystallisirbaren Zuckern zu bestimmen. Scheibler hat schon im Jahre 1869 die relative Ungenauigkeit der Traubenzuckerbestimmungen in einem Gemenge beider Zucker hervorgehoben und dabei die Vermuthung ausgesprochen, dass die Ursache hiervon in einer Reduction der Kupferlösung durch den krystallisirbaren Zucker liegen möge. (C. r. **75**. 962.)

C. Scheibler erinnert in Bezug auf die obige Mittheilung von Feltz selbst an diesen seinen Ausspruch in der Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenz.-Industr. im Zollver. **19**. 386.

Dubrunfaut hatte nämlich über das Vorkommen von Glykose in den Rübenrohzuckern und Raffinaden berichtet, worauf Scheibler hervorhob, dass die Lösung des Rohrzuckers für sich allein die alkalische Kupferlösung zu reduciren vermöge. Den Versuchen Dubrunfaut's entgegen, hob er speciell hervor, dass es nicht immer statthaft sei, auf einen Glykosegehalt in den Raffinaden u. s. w. zu schliessen, wenn diese in geringer Menge die Kupferlösung afficirten. Wörtlich sagte er: „Lässt man nämlich aus einer Bürette eine Rübenzuckerlösung von bekanntem Gehalte, die man auf Glykose untersuchen will, in eine abgemessene, im Kochen erhaltene Quantität Fehling'scher Kupferlösung in streng vorgeschriebener Weise eintropfen, so hängt die Menge verbrauchter Zuckerlösung nach Cubik-Centimetern lediglich davon ab, wie rasch oder langsam man operirt. Bei raschem Eintropfenlassen in kleinen Zeitpausen wird man viel Zuckerlösung verbrauchen müssen bis zur Endreaction, und demnach auf einen kleinen Glykosegehalt schliessen, umgekehrt bei langsamer Ausführung der Operation früher die Endreaction erreichen und einen grossen Glykosegehalt daraus

---

Mittheilung Fremy's (citirt C.-Bl. 1872. 136) C. r. **74**. 205; Fremy antwortet darauf 209: Pasteur, über den Ursprung und die Natur der Fermente 209; Fremy, Untersuchungen über die Gährung 276; Balard, hierauf bezügliche Beobachtungen 289 und 293; Wurtz 292, Fremy 355, Dumas 366, Balard 366, Pasteur 403, Le Verrier 408, Chevreul 409, Balard 501, Pasteur 505, Blondlot 534.

berechnen. Kurz, man wird nach Belieben die wechselndsten Resultate erhalten können. Der Grund ist offenbar der, dass nicht allein die Glykose, sondern selbst der reinste Rohrzucker als solcher sich an der Zerlegung der Kupferlösung betheiligt, wenn auch langsamer, mit anderen Worten: nicht allein die zu der Classe der Glykosen zählenden Zucker üben eine zersetzende Wirkung auf Kupferlösung, sondern auch der Rohrzucker selbst, so dass es unstatthaft ist, die Analyse der Gemische von Rohrzucker und Glykose mittels Fehling'scher Kupferlösung auszuführen, falls man genaue und nicht nur relativ richtige Resultate erzielen will." (Ber. Chem. Ges. 5. 928.)

J. Blodget Britton, Ueber die Bestimmung des *gebundenen Kohlenstoffes im Stahle* nach der colorimetrischen Methode. Vf. hat in einem vor der Versammlung des American Institute of Mining Engineers zu New-York gehaltenen Vortrage (C.-Bl. 1872. 667) die Eggertz'sche Kohlenstoffbestimmungsmethode besprochen und einige Verbesserungen derselben angegeben. Nach Eggertz benutzt man nur eine einzige Probeflüssigkeit, und man muss die Lösung des auf seinen Kohlenstoffgehalt zu prüfenden Metalles verdünnen, bis die Farbe derselben mit der der Probeflüssigkeit übereinstimmt. Aus der zur Verdünnung angewandten Wassermenge schliesst man dann auf den Procentgehalt an Kohlenstoff. Es ist indess schwierig, die Farbe der Lösung mit der der Probeflüssigkeit genau gleich zu machen, auch stösst man bei der Ausführung des Verfahrens auf einige Schwierigkeiten, welche Zeitverlust und Ungenauigkeit bedingen. Vf. hat sich für folgende Modification des Verfahrens entschieden. Er wendet eine grössere Menge von dem zu prüfenden Metall an als Eggertz und trennt die Lösung vor ihrer Vergleichung mit der Probeflüssigkeit von dem ungelöst gebliebenen Rückstande durch Filtriren. Auch benutzt er zum Lösen des Metalles eine Säure von solcher Stärke, dass sich das Metall in derselben, ohne Anwendung von Wärme, löst. Zur Vergleichung bedient er sich eines Instrumentes, welches aus einer Reihe von 16 Glasröhren von $2^1/_2$ Zoll Länge und $^1/_2$ Zoll Durchmesser besteht; dieselben stehen aufrecht in einem leichten, tragbaren Rahmen, so dass zwischen je zwei genügender Raum für die Einbringung des Vergleichungsrohres bleibt. Die Röhren werden mit wässrigem, durch gebrannten Kaffee gefärbtem Alkohol gefüllt und zugeschmolzen. Die erste Proberöhre entspricht einer Lösung von 1 Grm. Eisen, welches 0,05 p. c. gebundenen Kohlenstoff enthält, in 15 C.-C. Salpetersäure; die zweite Röhre entspricht einem Kohlenstoffgehalte von 0,07 p. c. u. s. f. in regelmässiger Zunahme um 0,02 p. c., so dass die 16. Röhre 0,35 p. c. Kohlenstoff entspricht. Die Rückseite des Apparates ist mit starkem, weissem Papier beklebt. Für die Bestimmung ist Folgendes zu bemerken: 1 Grm. des Metalles wird in einem 8 Zoll langen und $1^1/_2$ Zoll weiten Probirglase mit 15 C.-C. chemisch reiner Salpeters. von 1,42 spec. Gew., und 2 Thln. (30 C.-C.) Wasser, ohne zu erhitzen, gelöst. Nach erfolgter Lösung wird die Flüssigkeit in ein kleineres Probirglas von 4 Zoll Länge, welches genau denselben Durchmesser hat, wie die Proberöhren, filtrirt. Sobald dann die Temperatur des Filtrates sich mit der der Atmosphäre ausgeglichen hat, stellt man das Rohr zur Vergleichung in den Rahmen und liest den Procentgehalt direct ab. Wenn die Methode richtige Resultate geben soll, so muss der Operirende stets unter ganz gleichen Bedingungen arbeiten: Er muss genau die gleiche Menge Metall anwenden, stets Säure von derselben Concentration benutzen und auch immer genau dasselbe Volumen Säure nehmen. Das Metall muss mässig fein zertheilt sein und ein für die Einwirkung der Säure gut geeignetes Korn besitzen, was man erzielt, wenn man es durch ein Sieb von ungefähr 20 Maschen auf den Zoll schlägt. Meist genügen zur Ausführung der Probe 30 Minuten. Man darf mit der Vergleichung nicht viel länger warten, als bis die Temperatur der Flüssigkeit auf die der Atmosphäre herabgesunken ist, sonst tritt leicht eine Veränderung ein, indem sich ein allmäliges Verblassen der Färbung zeigt. (Engin. and Mining Journal 1872. 34.)

Heinr. Rössler, Untersuchungen über die auf den Münzen gebräuchliche *Goldprobe*. Dass die gebräuchliche Goldprobe keine wissenschaftlich begründete analytische Bestimmungsmethode ist, wie die Gay-Lussac'sche Silberprobe, weiss jeder Probirer. Wenn man den Silbergehalt einer Legirung durch Titriren mit Kochsalzlösung bestimmt und alle nöthigen Vorsichtsmassregeln dabei anwendet, so findet man den Gehalt, welchen die Legirung wirklich hat. Wenn man aber den Goldgehalt einer Legirung wie üblich bestimmt, so findet man ein Gewicht, das sich dem effectiven Goldgehalte nur mehr oder weniger nähert und nur dann mit demselben übereinstimmt, wenn der Goldverlust auf der Kapelle und der Silberrückhalt in dem Röllchen, welche ja beide nie fehlen, sich vollkommen ausgleichen. Kandelhardt nimmt an, dass Letzteres bei seinem Verfahren der Fall ist. Allein es kann nur als Zufall und nicht als Regel gelten, denn in der That weichen die Resultate verschiedener Proben nicht selten beträchtlich von einander ab. Die Differenzen lassen sich wohl bis zu einem gewissen Grade ausgleichen, wenn man genau nach einer und derselben Vorschrift arbeitet, dieselben Kapellen, dieselbe Hitze, dieselbe Säure u. s. w. anwendet, aber vollständig ausmerzen lassen sie sich nicht. Um, abgesehen von den durch die Arbeit bedingten Fehlern, auch die Fehlerquellen festzustellen, welche in der Methode selbst liegen, hat Vf. eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt, und sowohl die Umstände, welche die

Grösse des Silberrückhaltes als auch der Verflüchtigung des Goldes bedingen einzeln studirt. Dabei ergab sich, dass unter sonst gleichen Verhältnissen geringerhaltige Goldproben, welche mit viel Blei getrieben werden müssen, etwas schlechter auskommen als hochhaltige und dass, wenn bei der Feingoldprobe Goldverlust und Silberrückhalt sich ausgleichen, bei allen geringeren Proben der Verlust überwiegt, d. h. dass sie alle zu gering auskommen. (Pol. Journ. **206**. 185.)

Strasburg, Auffindung der *Gallensäuren im Urin*. Vf. schlägt folgende Modification des Pettenkofer'schen Verfahrens vor: Man löst in dem zu untersuchenden Harne wenig Zucker auf und tränkt mit der Flüssigkeit ein kleines Stück Filtrirpapier, welches man trocknen lässt. Nach dem Trocknen lässt man mittels eines Glasstäbchens einige Tropfen conc. reiner Schwefels. auf das Papier fallen. Sobald der Urin Gallensäure enthält, zeigt das Papier eine prächtig violette Färbung. (Journ. Pharm. Chim. [4] **16**. 364.)

8. Technische Chemie.

Towler, Ueber *Albertotypie*. Vf. beschreibt dieses Verfahren nach dem in Amerika dafür genommenen Patente. Zuerst wird ein Negativ hergestellt, welches in bekannter Weise geschehen kann. Doch hat sich gezeigt, dass man vollkommene Abdrücke nur mit einer gewissen Sorte von Negativen erhalten kann, die folgendermassen darzustellen sind. Die beste Sorte Glas wird einige Stunden in eine Mischung von gleichen Theilen Salpeters. und Wasser gelegt, dann herausgenommen, gewaschen, mit geschlämmtem Tripel abgerieben, nochmals gewaschen und getrocknet. Dann wird es mit Specksteinpulver abgerieben und mit einem reinen Stück Seide oder Hirschleder polirt. Keine Unterlage von Eiweiss oder Kautschuck kommt zur Anwendung. Das Collodium muss mehr Aether als Alkohol enthalten, und eine feste lederartige Schicht geben. Man collodionirt, silbert, belichtet und entwickelt in gewöhnlicher Weise, sucht aber viel Detail, durchsichtige Schatten und ein ganz schleierloses Bild, d. h. ein dünnes, vollkommenes Negativ herzustellen. Das Negativ wird nicht gefirnisst. Sollte man ein bereits gefirnisstes Negativ benutzen wollen, so muss der Firniss zuvor abgelöst werden. Dies geschieht, indem man die Platte in eine Auflösung von 1 Thl. Aetzkali in 20 Thln. Alkohol und 20 Thln. Wasser eintaucht. Sobald aller Firniss sich gelöst hat, wäscht man die Schicht vorsichtig mit Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt wurde, übergiesst sie dann mit dünnem Gummiwasser und lässt sie trocknen. Auch die nicht gefirnissten Negativs müssen mit Gummilösung überzogen und getrocknet werden. Die so behandelte Schicht muss nun abgezogen werden. Man übergiesst sie daher mit dem Uebertragungs-Collodium, welches durch Auflösen von 5 Thln. Collodiumwolle und 4 Thln. Ricinusöl in 168 Thln. Alkohol und 88 Thln. Aether hergestellt wird. Man giesst es langsam auf die Platte und lässt trocknen. Dann macht man mit einem scharfen Messer rundum einen Schnitt durch die Bildschicht und legt die Platte ins Wasser. Hier löst sich das Bild und kann leicht abgezogen werden. Man trocknet es zwischen Fliesspapier und bewahrt es zwischen zwei weissen Blättern in einem besonders hierfür bestimmten Buche auf. — Zur Herstellung der Matrizenplatte braucht man zunächst eine Grundschicht. Diese wird erzeugt, indem man eine Auflösung von doppeltchromsaurem Kali in Eiweiss auf gut geschliffene und polirte, horizontal gelegte Glasplatten gleichmässig aufgiesst; dies muss in einem gelb beleuchteten Dunkelzimmer stattfinden. Nachdem man die Flüssigkeit hat ablaufen lassen, legt man die Platte auf einen Niveauständer, der in einem bis 80° R. erwärmten Kasten steht, und trocknet bei dieser Temperatur. Dann wird die Platte mit der Schichtseite auf ein Stück schwarzen Sammtes gelegt und dem Lichte ausgesetzt, wodurch sich die Schicht von der Glasseite her in einen lederartigen, unlöslichen Zustand verwandelt, während die durch den Sammt geschützte Oberfläche der Schicht löslich bleibt. Man wäscht nun die Platte $1/2$ Stunde in kaltem Wasser, um alles lösliche Chromsalz zu entfernen, und trocknet sie aufs Neue bei 80° im Dunkeln. Zur Herstellung der nun darauf zu bringenden empfindlichen Schicht löst man 2 Thle. feinster Gelatine und 1 Thl. reinster Hausenblase in 36 Thln. Wasser bei 80° R. zu einer syrupdicken Flüssigkeit, sättigt dieselbe mit doppeltchromsaurem Ammon bei 80° R. und filtrirt bei derselben Temperatur durch reinen Flanell. Die schon mit der Grundschicht versehene Platte wird, Schicht nach oben, auf den Niveauständer gelegt, die chromhaltige Gelatineschicht in genügender Menge darauf gegossen, und mit einem Stück reinen Papiers gleichmässig darauf vertheilt. Nach dem Ablaufen der überschüssigen Gelatine trocknet man die Platte wieder bei 80° in dem Kasten. — Nun erfolgt das Belichten, indem man die von der Glasplatte abgezogene Collodiumschicht mit dem Negative auf die empfindliche Platte legt, das Ganze mit einer Glasscheibe bedeckt, in geeigneter Weise befestigt und der Einwirkung des Lichtes aussetzt, bis der Abdruck alle Details des Negativs besitzt. Die Platte wird nun $1/2$ Stunde lang in Wasser gelegt, um das löslich gebliebene Chromsalz daraus zu entfernen, und ist nach dem Trocknen zum Abdrucke fertig. Zu diesem Zwecke befestigt man sie mit Gyps auf einer Marmortafel, welche auf dem Wagen der lithographischen Presse liegt, walzt mit Farben ein und druckt wie bei Lithographieen. Nach jedem Abzuge befeuchtet man mit

einem nassen Schwamme, wischt die überschüssige Feuchtigkeit mit weichem Shirting, dann mittels einer reinen weichen Lederwalze ab und schwärzt von Neuem ein. Man hat zwei Farbwalzen, die eine mit einer festeren schwarzen Farbe, die andere mit einer dünneren Farbe von röthlichem Ton. Nur die belichteten, unlöslich gewordenen Theile der Schicht nehmen die Farbe an, während die löslich gebliebenen sie abstossen, weil sie vorher benetzt wurden. (Phot. Arch. **13**. 169.)

Beobachtungen und Betrachtungen über das Wesen der Hydraulicität der Mörtel und mörtelartigen Erzeugnisse*,

von

Dr. Fr. Knapp.

Das ausgedehnte Studium, wie es Wissenschaft und Praxis fast 40 Jahre lang den sogen. Wassermörteln zugewendet haben, hat eine ganze Reihe von Materialien kennen gelehrt, welche durch die gemeinsame Eigenschaft der „Hydraulicität" sich zu einer grösseren Gruppe zusammenschliessen. Unter dieser Eigenschaft versteht man bekanntlich die Fähigkeit der betreffenden Stoffe, in Form von Mehl mit Wasser angemacht, allmälig zu einer steinartigen Masse zu erstarren, deren Härte die des Luftmörtels übertrifft, also, kurz gesagt, die Fähigkeit, mit Wasser zu versteinern. Die bis jetzt zur Kenntniss gekommenen Glieder dieser Gruppe sind: die natürlichen hydraulischen Kalke, der Roman Cäment an der Spitze; der Portlandcäment und die verwandten Kunstproducte, die Mörtel aus Trass, Santorin, Puzzolane; dann der Scott'sche Cäment, die Kalk-Aluminate, endlich der glühend gebrannte Gyps und die gebrannte Magnesia.

Mit der Erstarrung und Versteinerung dieser Stoffe geht in allen Fällen die chemische Bindung von Wasser, die Bildung von Hydraten, Hand in Hand. Während hierüber kein Zweifel besteht, ist der innere Verlauf des Processes der Erhärtung mit den den Erfolg bedingenden Erscheinungen trotz der ausgedehnten speculativen und experimentellen Discussion noch immer nicht zur klaren und abschliessenden Erkenntniss gebracht. Die Ursache hiervon liegt besonders darin, dass man die hydraulische Eigenschaft zuerst und verzugsweise an den allerschwierigsten und verwickeltsten Fällen — den hydraulischen Silicaten — studirt, und dass man den chemischen Process bei der Erhärtung nicht gehörig von dem mechanischen Processe unterschieden, ja beide in der Regel ohne Weiteres identificirt hat.

Die Beobachtungen und Betrachtungen des Vf's., welche wir nachstehend mittheilen, sind dazu bestimmt, einen Beitrag zum Verständnisse der Hydraulicität von dem zuletzt erwähnten Gesichtspunkte aus zu liefern**.

Denkt man sich, wie dies beim Anmachen hydraulischer Mörtel der Fall ist, eine Anzahl Körnchen des Pulvers in unmittelbarer Berührung neben einander liegend, so werden sie beim Uebergange in Hydrat, also, indem sie in einen Körper übergehen, ein einziges Stück bilden und an den Berührungsstellen zusammenhaften. Dieses Zusammenhaften wird vereitelt, wenn die Körnchen von Anfang an zu weit auseinander liegen (Verschwemmen in Ueberschuss von Wasser). Der Zusammenhang wird locker ausfallen, wenn die Körnchen durch mangelhafte Berührung an zu wenig Punkten zusammenwachsen. Er wird dagegen den Höhepunkt erreichen, wenn die Körnchen zur Zeit der Hydratbildung möglichst dicht aneinander liegen und sich an möglichst vielen Punkten berühren. Damit ist nur der Zusammenhang, d. h. das Erstarren des mit Wasser angemachten Mörtelpulvers, gegeben, aber keineswegs der Grad der Härte, den es erlangt. Dieser hängt ab zunächst von der

---

* Mittheilung aus dem chemisch-technischen Laboratorium des Carolinum in Braunschweig.

** Bei der Ausführung der zu diesem Zwecke angestellten Versuche hat Fr. Schott mitgewirkt. Die Mehrzahl dieser Versuche ist schon in dessen Untersuchungen (C.-Bl. 1870. 414; 1871. 727; 1872. 40) veröffentlicht.

Härte und Festigkeit des unter dem Einflusse des Wassers gebildeten Hydrates, sodann von der mehr oder weniger vollständigen Verschmelzung der einzelnen Körnchen, also von der mehr oder weniger vollständigen Berührung derselben zur Zeit der Hydratisation, von der Raumerfüllung des Pulvers oder der Gewichtsmenge im gegebenen Volumen. Auf der anderen Seite kann der Fall eintreten, dass der Zusammenhang durch secundäre Ursachen gestört wird, welche die Theilchen von einander entfernen. Solche Störungen können gleich im ersten Anfange der Hydratisation eintreten, so dass gar kein Zusammenhang stattfindet; oder sie treten erst in einer späteren Epoche ein und heben den bereits gewonnenen Zusammenhang und Härte nachträglich wieder auf (das „Treiben"). Endlich übt die Krystallisation als bindende Kraft ihren Einfluss. Indem das Wasser hier Stoffe auflöst und dort absetzt, wozu die Mitwirkung der Verdunstung gar nicht nothwendig ist, verkittet es die Theilchen der hydraulischen Masse.

Ein Ausfluss dieser verschiedenen Eventualitäten sind nun die empirischen Bedingungen, welche sich bei der Versteinerung hydraulischer Massen geltend machen, deren Aufzählung hier zunächst folgen mag:

Der Grad der Zertheilung, das Korn, ist an sich allein, wie auch der hydraulische Körper beschaffen sein mag, ein ganz und gar entscheidendes Moment. Portlandcäment in Sandform, wie man ihn beim Abschlämmen erhält, gewinnt, mit Wasser angemacht, nur matten losen Zusammenhang und diesen erst nach mehreren Monaten; er ist in diesem Zustande ein ganz unbrauchbarer Mörtel. Derselbe Sand, mehlfein zerrieben, entwickelt seine volle Kraft und erhärtet steinfest in wenigen Tagen. Dieselbe Erfahrung liegt auch bei anderen Cämenten vor.

Eine zweite Bedingung der Erhärtung ist die Raumerfüllung des gepulverten Materiales. Je sperriger sich die Theilchen lagern, um so geringer, und je dichter sie sich lagern, um so grösser fällt die Härte aus. Schon Pettenkofer hat dies in überzeugender Weise für den Portlandcäment gegenüber dem gewöhnlichen hydraulischen Kalke dargethan. Ein und dasselbe Gefäss fasste 9 Gewichtstheile Portlandcäment und nur 5 Gewichtstheile hydraulischen Kalk, beide durch das gleiche Sieb geschlagen. Unter gleichen Umständen bietet also der Portlandcäment ungleich mehr Berührungs- und Verkittungspunkte dar, als der (deutsche) hydraulische Kalk.

Aus demselben Grunde ist der Hitzegrad beim Brennen von grossem Einflusse. Schwächer gebrannter Portlandcäment nimmt unter gleichen Umständen geringere Härte an, als der regelrecht bis zur Sinterung der Masse gebrannte. Das Pulver des letzteren lagert sich dichter. Es gehört zu den Vorzügen des Portlandcämentes, dass er unbeschadet seiner chemischen Qualität bis zur Sinterung gebrannt werden kann, was die natürlichen hydraulischen Kalke nicht gestatten.

Nicht minder ist die Menge des Wassers von Einfluss, mit welcher ein hydraulischer Mörtel angemacht wird. Es handelt sich hierbei nicht blos um Ueberfluthen und Zerschwemmen oder etwa blos karge Befeuchtung an Stelle des Anmachens, sondern auch um das Verhältniss von Wasser innerhalb der praktisch zulässigen Mengen. Scott'scher Cäment (10 Grm.) mit 2,5 C.-C. Wasser angemacht, erhärtete vollkommen gut, mit 4 C.-C. Wasser angemacht, sehr mittelmässig, und mit 6 C.-C. Wasser angemacht, ganz schlecht, obwohl alle drei Proben von derselben Darstellung und von demselben Korne waren. Für denselben Portlandcäment hat Michaelis mit Recht betont, den Wasserzusatz möglichst einzuschränken.

Die Entwickelung von Wärme beim Anmachen hydraulischer Mörtel ist kein Maass ihrer Erhärtungsfähigkeit; diese ist im Gegentheil in der Regel um so höher, je weniger Wärme auftritt.

Alle hydraulischen Stoffe binden das Wasser nur sehr langsam und allmälig; nicht blos die chemische Bindung des Wassers ist eine Bedingung der Erhärtung, sondern ebenso sehr die langsame und allmälige Bindung, d. h. eine mässige Affinität zum Wasser. Umgekehrt schliesst starke Affinität zum Wasser hydraulische Eigenschaften aus.

Die hydraulische Erhärtung ist bei einem und demselben Materiale keineswegs proportional der Menge des chemisch gebundenen Wassers; der höchste Grad der Erhärtung setzt keineswegs voraus, dass der ganze Betrag von Wasser aufgenommen sei, welches das Material chemisch zu binden vermag. Die meisten am besten erhärteten Cämente enthalten weniger Hydratwasser, als sie zu binden vermögen.

Diejenigen hydraulischen Materialien, welche die grösste Menge Hydratwasser binden, sind darum durchaus nicht die besten; im Gegentheile, die weniger Hydratwasser bindenden sind in der Regel im Punkte der Erhärtung überlegen.

Beschränkung der Bindung von Hydratwasser auf einen gewissen Betrag auf mechanischem Wege von aussen befördert die Erhärtung in einem auffallenden Grade, namentlich bei denjenigen Körpern, welche besonders grosse Mengen von Wasser zu binden vermögen.

Die vier zuletzt aufgeführten Momente, nämlich die langsame Bindung des Wassers, die mehr oder weniger unvollständige Bindung des Wassers, die Menge des Hydratwassers, welches die einzelnen hydraulischen Stoffe ihrer chemischen Natur nach zu binden vermögen, und die Beschränkung der Menge des aufzunehmenden Wassers durch äussere Mittel finden durch folgende Beobachtungen nähere Bestätigung.

Dichte, durch Glühen von Chlormagnesium gewonnene wasserfreie Bittererde nimmt das Wasser ohne Erwärmung und sehr langsam auf, verwandelt sich aber dabei in eine steinige Masse, deren Härte mindestens derjenigen des Marmors gleichkommt, während die leichte lockere Bittererde (aus wasserhaltigem kohlensauren Salze dargestellt) das Wasser rasch bindet und lediglich eine lockere

talkartige Masse bildet. — Der Portlandcäment zeichnet sich ganz besonders aus durch die ungemein langsame Bindung des Wassers, ein Umstand, der ohne Zweifel seine vorzüglichen Eigenschaften wesentlich mit begründet. Eine Probe, welche, nach dem Abbinden 6 Monate lang in Wasser gelegt, gegen 21 p. c. davon gebunden hatte, nahm, als Schlamm in Wasser zertheilt, also unter Ausschluss aller mechanischen Hindernisse, in 8 Tagen nur etwas über 14 p. c. auf. — Wenn man in Wasser erhärteten Portlandcäment einfach im Mörser zerreibt und das mehlfeine Pulver mit Wasser anmacht, wie frischen Cäment, so bindet er auf's Neue ab; er nimmt einige, jedoch nicht mehr die vorherige Härte an. Offenbar werden durch das Zerreiben Theile blossgelegt, welche vorher nicht gehörig mit Wasser in Berührung kamen, daher kein Wasser aufnehmen konnten, aber nunmehr nach vollzogener Umlegung der Theile dazu gelangen. Selbst gegossene Tafeln von Portlandcäment, welche 3 Monate lang in fest verschlossenen Gläsern unter Wasser lagen, zogen nach Verlauf von 15 bis 30 Min. kräftig an und liessen sich giessen wie frischer Cäment, aber ohne dessen Härte zu gewinnen. Die Menge von Wasser, welche Portlandcäment zu binden vermag, ist gar nicht festzustellen, weil sie bei der gewöhnlichen einmaligen Erhärtung gar nicht zum Abschlusse kommt; Feichtinger fand sie zu 10,3 p. c.; Michaelis nimmt sie zu 16 p. c. im Durchschnitte an; Schott kam in den oben erwähnten Versuchen auf nahe 21 p. c. Mangel an Wasser ist auf keinen Fall die Ursache; denn der angemachte Portlandcäment schliesst beim Gestehen eine Wassermenge ein, welche jedenfalls ein Vielfaches von derjenigen ist, die möglicherweise chemisch gebunden werden kann. Weit mehr ist wohl die mangelhafte Beweglichkeit des Wassers in dem Erstarrungsproducte im Spiele, ganz besonders, wenn zu gleicher Zeit Aufnahme von Kohlensäure stattfindet. Das Wasser, in den Poren festgehalten, sättigt sich mit den Ausscheidungen aus dem Cäment (Kalk etc.) und wird dadurch unwirksam. Oder die einzelnen, namentlich gröberen Körner überziehen sich mit einer Hülle von Hydrat, welche den Zugang des Wassers nach dem Innern absperrt.

Wie dem auch sein mag, die ungemein langsame und der Menge nach beschränkte Aufnahme von Wasser durch den Portlandcäment gehört zu den entschiedenen Vorzügen dieses unschätzbaren Materiales; diese Eigenschaft ist es, welcher er seine so geringe Neigung zum Treiben verdankt. Das Streben dazu wird natürlich immer vorhanden sein, insofern das sp. Gew. des Portlandcämentes (3,2) erheblich grösser ist, als das des erhärteten, mit Wasser verbundenen Productes (2,7); es findet bei der Bindung des Wassers eine Ausdehnung von 100 auf etwa 118 statt. Diese Ausdehnung ist verhältnissmässig noch gering; sie erstreckt sich ferner nicht auf die ganze Masse, sondern nur auf denjenigen Theil, welcher eben Gelegenheit findet, Wasser zu binden. So geschieht es, dass diese Ausdehnung in den Zwischenräumen zwischen den Pulvertheilchen noch hinreichend Raum findet und nicht genöthigt ist, die Theilchen aus einander zu rücken. Sie ist dazu um so weniger genöthigt, als das entstehende Hydrat bei seiner langsamen und allmäligen Bildung zugleich Zeit findet, sich in diese Zwischenräume einzufügen. Dazu kommt selbstverständlich, dass das Hydrat, als ein sehr fester Körper, mit seiner zunehmenden Entwickelung und zunehmender Verkittung der Theilchen diese zu einem wachsenden Widerstande befähigt. Die Dinge halten sich also bei der Erhärtung des Portlandcämentes von selbst das Gleichgewicht.

Weit weniger günstig liegen diese Verhältnisse bei dem Scott'schen Cäment. Zunächst bindet dieser (aus gleichen Atomen Gyps und Kalk geschmolzen) eine ungleich grössere und zwar ziemlich die doppelte Menge Wasser (über 41 p. c.), während seine Dichte von 3,32 mit der Aufnahme desselben auf 1,67 sinkt. Er dehnt sich bei dem Uebergange in Hydrat demnach von 100 auf 198, also fast auf das doppelte Volum aus. Die Aufnahme von Wasser ist ausserdem mit grösserer Energie verbunden, erheblich rascher, als bei dem Portlandcäment. Daher die grosse Neigung des Scott'schen Cämentes zum Treiben. Diesen nachtheiligen Eigenschaften stehen gegenüber als günstige, dass der Scott'sche Cäment sich ebenso wenig mit Wasser erwärmt, als der Portlandcäment, dann, dass er im Glühen eine beträchtliche Dichte annimmt, ja unter Umständen (günstigem Mischungsverhältniss) darin den Portlandcäment übertrifft. Scott'scher Cäment (aus gleichen Atomen Gyps und Kalk) besitzt nämlich geschmolzen ein spec. Gew. von 3,317. Die grosse Neigung des Scott'schen Cämentes zum Treiben wird durch mancherlei Umstände gemildert und gänzlich aufgehoben, was für dessen praktische Anwendung ebenso wichtig, als für das Wesen der Hydraulicität belehrend ist. Ein und dasselbe Material derselben Darstellung in zwei Graden der Zerkleinerung, sandgrob und mehlfein, verhielt sich bei sonst gänzlich gleicher Behandlung und nach dem Abbinden einen Monat lang in Wasser gelegt, gänzlich verschieden; die sandgrobe Probe war stark und tadellos erhärtet und hatte ihre Grössenverhältnisse nicht oder kaum messbar verändert; die mehlfeine war noch zusammenhängend, aber ganz erweicht und hatte um $^4/_7$ an Länge zugenommen. Ausserdem betrug

	das chemisch gebundene Wasser	das sp. Gew. ohne Poren	mit Poren
bei der sandgroben Probe	24,1 p. c.	2,899	2,089
„ „ mehlfeinen Probe	41,16 „	1,675	0,681

Sonach fand die chemische Bindung von Wasser in dem groben Korne eine wohlthätige Beschränkung, bei welcher die festeste Verkittung ohne gewaltsame Verrückung der Theilchen der Substanz eintritt. Bei dem mehlfeinen Theile hat diese Art Verschiebung der Theilchen jedoch, vermöge der zu weit gediehenen Aufnahme von Wasser, stattgefunden, aber nicht gleich Anfangs, sondern erst in

einer späteren Periode, in welcher die Aufnahme des Wassers über das Maass des vom sandgroben Theile gebundenen Antheiles zum Abschlusse kam. Denn eine gleichnamige Probe, drei Tage nach dem Einlegen in Wasser heraus genommen, hatte 19,48 p. c. gebunden und erschien vollkommen hart, fest und ohne Quellung, ganz wie die sandgrobe nach einem Monate. Derselbe Act der chemischen Bindung von Wasser wirkt also bei diesen Versuchen nach Maassgabe der Umstände ebensowohl bindend als erweichend, ebensowohl aufbauend als zerstörend. Bei dem groben Korne blieb das Innere der einzelnen Körner von Hydratbildung ausgeschlossen, die Hydratbildung auf das der Erhärtung günstige Maass eingeschränkt; bei dem mehlfeinen Cämente betheiligte sich die ganze Masse an der Hydratbildung, jenes Maass wurde weit überschritten, und es folgte Treiben.

Der Einfluss des gröberen oder feineren Kornes spiegelt sich deutlich in der äusserst verschiedenen Raumerfüllung. Geschmolzener Scott'scher Cäment füllte als Sand ein Glas nur zur Hälfte; nach dem Zerreiben derselben Portion zu mehlfeinem Pulver füllte sie, fest eingestampft, das ganze Glas vollständig aus, und es blieb noch ein Rest.

In gleichem Sinne ist aber auch das Verhältniss des Wassers zum Scott'schen Cäment beim Anmachen von Einfluss, nur hat dieser Einfluss ungleich geringere Tragweite. Dasselbe Material wie bei den soeben besprochenen Versuchen — nur dies Mal zu mittelfeinem Korne abgerieben — erhärtete mit 2,5 C.-C. Wasser auf 10 Grm. Cäment vollkommen gut, mit 6 C.-C. Wasser schwach. Bei der sandgrob gepulverten Probe machte dieselbe Verschiedenheit im Wasserzusatze keinen Unterschied. Grobes Korn setzt sich auch bei mehr Wasser dichter zusammen in der Ruhe, als feines Korn, wo die Theilchen zu weit von einander entfernt bleiben.

Der Druck beim Treiben ist leicht zu veranschaulichen. Als man mehlfeinen Scott'schen Cäment, mit Wasser zu einem steifen Brei angemacht, in eine Glasröhre (6 Millimtr. lichte Weite bei 1 Millimtr. Wandstärke) einfüllte und nach 18 Stunden Abbindezeit in Wasser versenkte, spaltete sich die Röhre nach 4 Tagen in sehr regelmässige Längsstreifen von 2—6 Millimtr. Breite; ein Beweis von einem sehr gleichförmigen Drucke von der Axe der Röhre nach der Peripherie. Bei demselben Versuche mit sandgrobem Cämente entstand nicht der geringste Riss, selbst in 14 Tagen nicht. Dass Reissen der Röhre mit dem mehlfeinen Cämente war, wie gesagt, am vierten Tage, also einen Tag nach dem Eintreten der höchsten Härte, und mit den ersten Anfängen der Volumzunahme eingetreten. Der Cäment war in der That noch keineswegs erweicht, das Treiben hatte noch nicht begonnen; er bildete ein sehr zierlich geformtes, namentlich von den Enden nach der Mitte äusserst hartes Stängelchen von glänzender glatter Oberfläche.

Eine Probe desselben mehlfeinen Scott'schen Cämentes, als schwach angefeuchtetes Pulver in einen starken messingenen Ring geschlagen, wurde am anderen Tage 6 Wochen lang in Wasser gelegt. Sie war nach dieser Zeit in eine äusserst feste, harte, schwerer aus dem Ringe zu treibende Masse verwandelt; ihr spec. Gew. betrug 3,048, war mithin von dem des Cämentes vor dem Einbringen in Wasser weniger verschieden, als bei irgend einer anderen Art der Erhärtung; das chemisch gebundene Wasser betrug in zwei Versuchen 16,5 u. 16,7 p. c., also etwas über $^{1}/_{3}$ des vollen Betrages Hier ist der Widerstand des Ringes, welcher nicht wie die Glasröhre zersprang, aber keineswegs das vorausgegangene Verdichten des feuchten Mehles durch Schlagen die Ursache des günstigen Erfolges; denn eine ganz gleichnamige Probe, nach dem Schlagen aus dem Ringe heraus geschoben und in Wasser gelegt, begann nach vier Tagen, wo sie sehr hart geworden war, alsbald zu treiben und zu erweichen. Der Ring, obwohl unten und oben offen, war doch hinreichend, das Treiben zu verhindern und damit die Aufnahme von Wasser selbst Wochen lang zu beschränken. Da, wo die Proben an der Messingwand anlagen, zeigten sie sich immer härter als an den frei liegenden Flächen.

Man begreift, dass der Scott'sche Cäment durch blosses Feuchthalten, statt Versenken in Wasser, ungleich besser erhärtet.

Ganz so wie der Scott'sche Cäment verhält sich durch starkes Erhitzen hydraulisch gemachter Gyps. Er erhärtete in der Glasröhre mit Politur und sprengte sie, ohne zu treiben; ebenso waren in der Messingröhre die von der Wand gebildeten Flächen sehr hart, nur die frei stehenden Flächen weniger. Nach dem Abbinden nur feucht erhalten, erhärtet er stärker, als in Wasser versenkt, verhält sich ganz wie Scott'scher Cäment und treibt dann ebenso wenig wie dieser.

Bei Scott's Cäment, wenigstens dem aus gleichen Atomen Kalk und Gyps, wird der Nachtheil der überreichen Bindung von Hydratwasser noch durch die schon stark ausgesprochene Löslichkeit verstärkt. Indem jene zum Treiben veranlasst und lockert, öffnet sie dem lösenden und dadurch ausfressenden Wasser die Circulation. Auch bei dem hydraulisch gebrannten Gyps macht sich diese zu grosse Löslichkeit bemerklich. Sobald die Güsse aus dem einen oder dem anderen über die Periode der Erhärtung frei im Wasser liegen bleiben, fangen sie an, sich oberflächlich in schleimigen Brei zu verwandeln. Beim Einpressen in Glasröhren etc., ebenso beim blossen Feuchthalten statt Einlegen in Wasser, wird diese Aufweichung abgeschnitten. Wenn diese Löslichkeit nur sehr gering ist, wie beim Portlandcäment, oder durch äussere Ursachen beschränkt, wie beim blossen Befeuchten, so wirkt sie ohne Zweifel sehr vortheilhaft. Im Innern eines erhärteten geschlossenen Gusses, wo das Wasser nicht so frei nach aussen circuliren kann, wird dasselbe alsbald eine gesättigte Lösung bilden. Diese Lösung setzt an Punkten, welche dazu disponiren, von dem gelösten Materiale wieder ab, sättigt sich auf's Neue, setzt wieder ab etc. So erfolgt ein gewisses Hin- und Hertragen des Materiales, ein Wechsel von Lösung und Absatz, beziehentlich Krystallisiren, mit verkittender Wirkung.

Bei dem gewöhnlichen Gyps der Bildgiesser ist diese Lösung und Krystallisation die wesentlichste Ursache des Erstarrens sowohl als auch des grossen Zuwachses an Festigkeit während des Trocknens. Rührt man bei 150° C. entwässerten Gyps mit starkem etwa 80procentigen Spiritus an, so setzt er sich als Schlamm ab, ohne zu erstarren, selbst nach mehreren Tagen. Fügt man, ohne sonst etwas zu ändern, dem Spiritus $^1/_4$ oder $^1/_8$ Wasser zu, so erstarrt der Gyps nachträglich zu einer zusammenhängenden Masse. Der Gyps, welcher in Spiritus nicht zum Erstarren zu bringen ist, ist demungeachtet, wie man sich überzeugen kann, in Hydrat verwandelt; aber die Unlöslichkeit dieses Körpers in Wasser schliesst die Krystallisation aus, welche erst durch Hinzufügen einer gewissen Menge Wasser, also bei einer gewissen Verdünnung, in Wirksamkeit treten kann. Vermöge der Lockerheit des Gewebes, wie solches zu Anfang durch Zusammenwachsen der Gypstheilchen in Folge der Hydratbildung entsteht, bleibt in demselben eine grosse Menge Wasser als gesättigte Lösung aufgesaugt. Diese setzt während des Trocknens das Gelöste nach allen Seiten in Krystallen ab, wodurch das Gewebe sich namhaft verdichtet und befestigt. Auch der Nachtheil des Treibens, welches dem Gyps stets in einem gewissen Grade eigen ist, wird dadurch wieder ausgeglichen.

Aus dem folgenden, von dem Vf. angestellten Versuche ergiebt sich, dass man auch den gewöhnlichen gebrannten Kalk zu einem hydraulischen Verhalten zwingen kann, indem man die mechanischen Ursachen, welche beim gewöhnlichen Löschen des Kalkes die Zertheilung desselben bedingen, wegräumt. Man nimmt ein starkes, konisches, eisernes Rohr, welches an seinem Umfange mit einer Anzahl nadelfeiner Oeffnungen durchbohrt ist und an beiden Enden durch aufzuschraubende Deckel verschlossen werden kann. Dasselbe ist zum Auseinandernehmen der Länge nach in zwei Hälften gespalten, die aber durch zwei übergeschobene Ringe fest an einander gedrückt werden können, so dass die Fugen dicht schliessen. Das Rohr wird an dem engeren Ende mit dem Deckel verschlossen, dann durch das weitere Ende mit fein zerriebenem Kalke gefüllt, den man während des Füllens fest einstampft, und endlich auch an dem weiteren Ende verschlossen. Legt man nun den so mit gebrannten Kalk beschickten Apparat in ein grösseres Gefäss mit kaltem Wasser, so saugt er davon, so viel an ihm der Raum gestattet, langsam durch die nach unten gerichteten feinen Oeffnungen an, während die Luft perlend durch die nach oben gerichteten entweicht. Dabei findet nicht die geringste fühlbare Temperaturerhöhung statt, weil die Wärme nur allmälig entwickelt u. ebenso rasch durch Eisen und Kühlwasser abgeleitet wird. Nimmt man den Apparat nach einigen Stunden auseinander, so findet man den Kalk in einen festen Stab verwandelt, der nach dem Trocknen bei 120° C. in einem kohlensäurefreien Luftstrome eine Härte besitzt, welche die der gewöhnlichen Schreibkreide übertrifft; der gebrannte Kalk ist hydraulisch erhärtet. Diese Erhärtung gelingt nicht bloss mit magerem, träge löschendem Kalke, sondern auch mit gebranntem Marmor, der sich, in Wasser geworfen, augenblicklich und wie eine glühende Kohle zischend löscht. Nur muss das Material staubfein, nicht körnig, eingestampft werden, damit es sich gehörig dicht legt. Der Kalk verwandelt sich bei der Erhärtung vollständig in Hydrat. An der Luft nehmen in solcher Weise erzeugte Stäbe von Kalkhydrat, namentlich wenn sie nur noch wenig Feuchtigkeit enthalten, mit grosser Begierde Kohlensäure auf und bilden einen künstlichen Kalkstein, dessen Härte von dem natürlichen kaum übertroffen wird.

Man ist bei den hydraulischen Kalken und dem Portlandcämente vielfach von der Vorstellung ausgegangen, dass ihre Hydraulicität von dem Vorhandensein eines bestimmten Silicates, einer Verbindung der Kieselerde mit Kalk, Thonerde, Eisenoxyd etc. von bestimmter und fester Constitution, bedingt sei, und hat sich viele Mühe gegeben, dieses Silicat aus dem einen oder anderen Materiale zu isoliren. Diese Bemühungen haben schwerlich Aussicht auf Erfolg. Wenn man in Betracht zieht, welche Verschiebungen in der Zusammensetzung eines und desselben Materiales, z. B. des Portlandcämentes, möglich sind, ohne dessen hydraulische Eigenschaften aufzuheben; wenn man in Betracht zieht, dass Portlandcäment, in Wasser erhärtend, höchstens $^1/_{10}$, in kohlensaurem Ammoniak erhärtend, $^3/_4$ seines Kalkes abgiebt, dass er nach dem Erhärten in kohlensaurem Ammoniak über zehn Mal so viel in Aetzkalilauge lösliche Kieselerde enthält, als nach dem Erhärten in Wasser; wenn man bedenkt, dass mit Mineralsäuren bis zur Ausscheidung von beträchtlichen Mengen Kieselerde vorgegangen werden kann, alles dieses, ohne dass die Erhärtungsfähigkeit aufgehoben wird; wenn man diese Thatsachen in Betracht zieht: so kann man nicht zweifeln, dass je nach den Umständen sehr verschieden constituirte Silicate sich bei der Erhärtung bilden und im Spiele sind. (Polyt. Journal **202**. 513; Polyt. C.-Bl. **26**. 938.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No. 52. **Chemisches Central-Blatt.** 25. December 1872.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. III. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

P. J. van Kerckhoff, Ueber die *langsame Verbrennung.* Vf. hat durch seine Versuche Aufschluss über folgende Punkte zu erhalten gesucht: Welchen Einfluss übt die Dauer der Berührung eines Gasgemenges aus einem brennbaren Gase und Sauerstoff mit gewissen chemisch passiven Substanzen? Welchen Einfluss übt die Natur dieser letzteren? Ist zum Eintritte einer langsamen Verbrennung verschiedener Gase eine verschiedene Temperatur erforderlich? Tritt die Kohlensäure, wenn sich solche während der langsamen Verbrennung entwickelt, als freies Gas auf oder bleibt sie in den Poren der zur Berührung gegebenen Substanz condensirt? Als Contactsubstanz verwendete Vf. platinirten Asbest, gereinigten Bimsstein und Pfeifenthon. Nur ersterer bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur die Oxydation des Kohlenoxydes, aber nicht die des Leuchtgases. Bei Anwendung von Bimsstein und Pfeifenthon ist eine kurze Berührungsdauer mit dem explosiven Gasgemische ohne Einfluss und zwar sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei 80–90°. Dagegen findet eine Verbrennung statt, wenn die Berührung mit den genannten Substanzen eine längere Zeit dauert. Dies gilt sowohl für höhere als auch niedere Temperaturen. Aber bei niederen Temperaturen muss die Berührungsdauer eine längere sein. Bimsstein wird für Kohlenoxyd schon bei einer niedrigeren Temperatur activ als Pfeifenthon. Bei Anwendung von Leuchtgas dagegen findet das Umgekehrte statt. Die durch die langsame Verbrennung entstandene Kohlensäure tritt nicht immer ganz frei auf; sie kann condensirt bleiben, wenn man nur geringe Gasmengen anwendet. Der Pfeifenthon hält die Kohlensäure leichter zurück als der Bimsstein und giebt sie nur bei höherer Temperatur wieder ab. (Arch. Neerlandaises d. Sc. Exact. et Natur.; Chem. N. **26**. 219.)

A. Geuther, Ueber die Einwirkung von *Phosphorchlorid auf Schwefelsäurehydrat.* Die Einwirkung geht nach des Vf's. Untersuchung nach der Gleichung $2SO_4H_2 + PCl_3 = SO_3HCl + SO_2 + PO_3H + 2ClH$ vor sich. So wurde aus 10 Grm. PCl_3 und 14 Grm. SO_4H_2 nach der Einwirkung ein Rückstand $(SO_3HCl + PO_3H) = 14$ Grm. erhalten, genau so viel als berechnet, ebenso betrug das Gewicht des zähflüssigen Rückstandes nach der Destillation 6 Grm., während die Rechnung 5,8 Grm. verlangt. Um hierbei den Uebergang des trivalenten in den pentavalenten Phosphor zu erklären, nimmt Vf. folgende Uebergangsgleichungen an:

$$
\begin{array}{rl}
6SO_4H_2 + 2PCl_3 & = 6SO_3HCl + 2P(OH)_3 \\
2SO_3HCl + 2P(OH_3)_3 & = 2SO_2 + 2PO_4H_3 + 2ClH \\
2PO_4H_3 + POCl_3 & = 3PO_3H + 3ClH \\
SO_3HCl + PCl_3 & = SO_2 + POCl_3 + ClH \\
\hline
6SO_4H_2 + 3PCl_3 & = 3SO_3HCl + 3SO_2 + 3PO_3H + 6ClH \\
\text{d. i.}\quad 2SO_4H_2 + PCl_3 & = SO_3HCl + SO_2 + PO_3H + 2ClH.
\end{array}
$$

Dass PCl_3 in der angegebenen Weise auf SO_3HCl wirkt, wurde durch besondere Versuche nachgewiesen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 925.)

A. Geuther, Ueber die Einwirkung von *Phosphorsuperchlorid auf* $S_2\Theta_5Cl_2$. Vf. liess beide Substanzen in gleichen Mischungsgewichten in zugeschmolzenen Glasröhren erst bei Winterkälte (1870/71) im Sonnenscheine und darauf das ganze Jahr 1871 und den Winter von 1872 wieder im vollen Sonnenscheine auf einander einwirken. Einige Tage nach dem Zusammenbringen hatte sich der Inhalt verflüssigt und war von grünlicher Farbe. Beim Oeffnen der Röhre entwich viel Chlor und die Flüssigkeit erwies sich bei der Destillation als ein Gemenge von $S\Theta Cl_2$, $P\Theta Cl_3$ und $S_2\Theta_5Cl_2$. Die Einwirkung war daher nach den Gleichungen

$$S_2\Theta_5Cl_2 + PCl_5 = 2S\Theta_2 + 2Cl_2 + PCl_3\Theta$$
$$PCl_5 + S\Theta_2 = PCl_3\Theta + SCl_2\Theta$$

verlaufen, so dass also statt $S\Theta_2Cl_2$ dessen Componenten entstanden waren. (Ber. Chem. Ges. **5**. 925.)

A. Michaelis und **O. Schifferdecher** beweisen durch Versuche, dass in einem in der Kälte mit Chlor gesättigten Chlorschwefel *Vierfach-Chlorschwefel*, SCl_4 enthalten ist. Derselbe befindet sich bei einer Temperatur von —19° in einem Zustande der Dissociation, so dass die Moleküle theilweise aus SCl_4, theilweise aus SCl_2 und Cl_2 bestehen. Derselbe wirkt analog dem Phosphorsuperchlorid:

$$PCl_5 + S_2\Theta_6 = PCl_3\Theta + S_2\Theta_5Cl_2$$
$$PCl_5 + S\Theta_3 = PCl_3\Theta + S\Theta_2 + Cl_2$$
$$SCl_4 + S_2\Theta_6 = SCl_2\Theta + S_2\Theta_5Cl_2$$
$$SCl_4 + S\Theta_3 = SCl_2\Theta + S\Theta_2 + Cl_2.$$

Ebenso wie das Phosphorsuperchlorid in höherer Temperatur in Chlor und PCl_3 zerfällt, so dass durch einen Gasstrom, der die zersetzten Moleküle stetig trennt, nur PCl_3 zurückbleibt, wird auch SCl_4 in SCl_2 und Cl_2 gespalten, nur dass hier die Zersetzung schon bei viel niedrigerer Temperatur vor sich geht, als beim Phosphorchlorid. Daher ist es sehr erklärlich, dass Hübner und Guerout durch Einleiten von Kohlensäure in mit Chlor gesättigten Chlorschwefel das Chlorid SCl_2 erhielten, während diese Flüssigkeit beim Einleiten von Chlor sich einer Substanz gegenüber, welche alle im Moment gebildeten Moleküle SCl_4 sofort in die beständige Verbindung $S\Theta Cl_2$ überführte, sich völlig als SCl_4 verhielt. Hiernach existiren also ganz wie beim Phosphor zwei Chloride des Schwefels: SCl_2, SCl_4 und PCl_3, PCl_5, und von diesen leiten sich ab: $SCl_2\Theta$, SCl_2S und $PCl_3\Theta$, PCl_3S. Das Chlorid S_2Cl_2 führt daher eigentlich mit Unrecht den Namen Chlorschwefel, es müsste eigentlich, wie schon Carius vorgeschlagen, Schwefelsulphochlorid heissen. Die Vff. haben weiter noch die Einwirkung von SCl_4 auf $S\Theta_3HCl$ untersucht. Bei gewöhnlicher Temperatur ist hierbei die Einwirkung dieselbe wie auf das Schwefelsäureanhydrid, wenn man während der ganzen Operation immerfort Chlor einleitet, nur dass dann etwa $^2/_3$ des Chlorschwefels als SCl_4, die übrigen $^1/_3$ als SCl_2 wirken, was sich aus den erhaltenen Mengen der entstandenen Producte berechnen lässt. In der Kälte jedoch erhielt man eine feste krystallinische, sehr leicht zersetzbare Masse, welche in ihrem äusseren Verhalten ganz der von Millon beschriebenen Verbindung, $S_2\Theta_3Cl_4$ gleicht. Diese Substanz kann die rationelle Formel $S\Theta_2Cl—\Theta—Cl_3S$ haben u. dann nach der Gleichung $S\Theta_2Cl\Theta H + Cl_4S = S\Theta_2Cl—\Theta—Cl_3S + HCl$ entstehen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 924.)

W. Chandler Roberts und **C. R. A. Wright**, *Specifische Wärme des occludirten Wasserstoffes*. Die Vff. sättigten Palladium mit Wasserstoff in verschiedenen Graden u. fanden, dass bei voller Sättigung die spec. Wärme des darin enthaltenen Wasserstoffes zwischen 0 und 100° gleich 4 ist, während bei unvollkommener Sättigung dieselbe gleich 8—9 gefunden wurde. (Chem. N. **26**. 237.)

R. Routledge hat das Gasgemenge analysirt, welches bei der Zersetzung des *Ammoniumamalgams* entweicht und gefunden, dass dasselbe fast genau aus 2 Vol. Ammoniak u. 1 Vol. Wasserstoff besteht. Diess sieht er für eine Bestätigung dafür an, dass beide in dem Ammoniumamalgam mit einander chemisch verbunden sein müssen. (Chem. N. **26**. 210.)

J. Kolb, Ueber die *Zusammensetzung des Chlorkalkes*. Nach Crace-Calvert's Untersuchungen enthält der Chlorkalk auf 1 unterchlorigs. Kalk 2 Chlorcalcium (C.-Bl. 1872. 472). Dies bezeichnet Vf. als einen auf fehlerhafter Analyse beruhenden Irrthum (vergl. unter „Analytische Chemie" S. 808). Vielmehr enthält guter Chlorkalk beide Salze in dem Verhältnisse gleicher Moleküle: $CaO, ClO + CaCl$. Kommen Abweichungen vor, so betragen diese höchstens 2 p. c.: $100 CaO, ClO + 102 CaCl$. (C. r. **75**. 1181.)

C. Unger, Ueber das *Ultramarin*. Vf. giebt dem blauen Ultramarin die Formel $Al_2SiS_2N_2\Theta_8$ und stellt die Reihenfolge der Reactionen von der Beschickung bis zum fertigen Ultramarin durch folgende Gleichungen dar:

$$\underbrace{\mathrm{Al_2\Theta_3 + Si\Theta_2 + 4Na_2S_2\Theta_3 + 2Na_2C\Theta_3}}_{\text{Beschickung}} = \underbrace{\mathrm{Al_2S\Theta_2 + SiS\Theta + 2Na_2S}}_{\text{schwefelbasisches Oxylsulphuret}} + \underbrace{\mathrm{4Na_2S\Theta_4 + 2C\Theta_2}}_{\text{welche entfernt werden.}}$$

$$\text{Dazu } 2\Theta \text{ der Luft} = \underbrace{\mathrm{Al_2SiS_2\Theta_5}}_{\text{Ultramarinogen}} + \underbrace{\mathrm{2\,NaS_2}}_{\text{welche entf. werden.}}$$

$$\text{Dazu S in Dampfform} = \underbrace{\mathrm{Al_2SiS_2\Theta_3}}_{\text{Oxysulphuret}} + \underbrace{\mathrm{S\Theta}}_{\text{welche entfernt wird.}}$$

$$\text{Dazu } 2\,\mathrm{N} \text{ der Luft} = \underbrace{\mathrm{Al_2SiS_2\Theta_3N_2}}_{\text{Ultramarin.}}$$

(Ber. Chem. Ges. **5**. 893.)

F. Raoult, Wirkung eines *Kupfer-Cadmiumelementes* auf eine Lösung von *schwefelsaurem Cadmium*. Bringt man in eine schwach angesäuerte luftfreie Lösung von schwefelsaurem Cadmium eine kleine Kupfer- und eine kleine Cadmiumplatte, beide hinreichend kurz, um von der Flüssigkeit vollständig bedeckt zu werden, und giesst auf die Flüssigkeit eine Schicht Oel, so zeigt sich, so lange beide Platten mit einander nicht in Berührung sind, keine wahrnehmbare Veränderung. Bringt man dagegen innerhalb der Flüssigkeit beide Platten mit einander in Berührung, so setzt sich alsbald auf der Kupferplatte Cadmium ab. (C. r. **75**. 1103.)

v. Hutton, Ueber die *Ursachen des Röstens des Eisens*. Aus des Vf's. Versuchen geht u. A. hervor, dass der Sauerstoff der Luft, activer wie passiver, nur dann eine Oxydation des Eisens bewirken kann, wenn er in auf dem Eisen sich befindenden Wasser gelöst ist. Auch die Kohlensäure kann, wenn sie in Wasser gelöst ist, eine Oxydation bewirken, trocknes Kohlensäuregas dagegen nicht. Ferner kann das Rösten die Folge einer Wasserzersetzung sein, jedoch erst dann, wenn auf demEisen durch eine der genannten Ursachen sich bereits Eisenoxyd befindet, oder wenn das Eisen solche Substanzen enthält, mit denen es ein Volta'sches Paar bildet. (Das Rösten des Eisens an der Luft ist an und für sich nicht Veranlassung zur Ammoniakbildung, wohl aber kann dieselbe gleichzeitig stattfinden.) Lösungen von Alkalien verhindern das Rösten des in ihnen befindlichen Eisens nur so lange, bis der Sauerstoff der Luft, von der Flüssigkeit gelöst, zu demselben dringt, was langsamer von Statten geht, als bei reinem Wasser. Das Rösten durch Kohlensäure verhindern alkalische Flüssigkeiten so lange, bis sämmtliches Alkali in Dicarbonat übergegangen ist und die Flüssigkeit dann noch mehr Kohlensäure auflöst. Vf. bespricht ausserdem noch die Ansicht, nach welcher das Eisen durch Berührung mit einem elektropositiveren Elemente vor dem Rösten geschützt sein soll. Seine Beobachtungen sprechen gegen einen wesentlichen Schutz auf diese Weise. (Inauguraldissertation, Hannover 1872; Polyt. C.-Bl. **26**. 1346.)

J. Walz, Ueber die Einwirkung von *Chromsäure auf Jod*. Giesst man eine conc. Lösung von Chromsäure auf Jod, so wird sie rasch schwarz und syrupdick. Die Mischung giebt dann keine der bekannten Chromsäurereactionen mehr. Streicht man sie in dünner Schicht auf eine Glasplatte und lässt sie an der Luft trocknen, so erhält man einen rothbraunen Ueberzug, welcher sich in Form dünner Blättchen abziehen lässt. Diese sind hygroskopisch, verlieren beim Trocknen in höherer Temperatur ihren Glanz und zersetzen sich bei stärkerem Erhitzen unter Ausstossung von Sauerstoffgas und Joddämpfen u. Hinterlassung von grünem Chromoxyd. Unter den Producten dieser Zersetzung findet sich auch eine flüchtige Verbindung von Chrom und Jod, welche bei wenig höherer Temperatur als bei der sie sich bildet, zersetzt zu werden scheint. — Lässt man eine Mischung von Chromsäurelösung und Schwefelsäure auf Jod wirken, so tritt rasch Oxydation ein und Jodsäure entsteht, mag überschüssiges Jod da sein oder nicht. (Chem. N. **26**. 245.)

4. Organische Chemie.

G. Krell, Ueber einige *Substitutionsproducte des Dimethylanilins*. Um zu versuchen, ob behufs der Darstellung des bekannten schön blauvioletten Farbstoffes, welcher durch Einwirkung von Jod oder chlorsaurem Kali auf Dimethylanilin erhalten wird, an Stelle der genannten Oxydationsmittel nicht vielleicht andere, billigere anzuwenden sein würden, liess Vf. Chlor auf Dimethylanilin einwirken. Die Untersuchung ist zwar nicht ganz zu Ende geführt, doch theilt Vf. einstweilen folgende Resultate mit: 1. *Monochlor-Dimethylanilin*. $(\mathrm{C_6H_4Cl})(\mathrm{CH_3})_2\}\mathrm{N}$. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, in der Nähe von 212° siedend. Mit Salzsäure giebt es ein höchst zerfliessliches, schwierig krystallisirendes Chlorid, mit anderen Säuren waren gar keine krystallinischen Salze zu erhalten. Mit Platinchlorid giebt das Chlorid ein schönes, durch Umkrystallisiren zu reinigendes Doppelsalz. — *Dichlor-Dimethylanilin*, $(\mathrm{C_6H_3Cl_2})(\mathrm{CH_3})_2\}\mathrm{N}$. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von ausgeprägten basischen Eigenschaften, bei 234° siedend, die Salze krystallisiren nicht. — *Trichlor-*

Dimethylanilin, $(C_6H_2Cl_3)(CH_3)_2\}N$. Farblose, nadelige Krystalle, welche bei 32° schmelzen und bei 257° unzersetzt destilliren. Mit den meisten Säuren giebt dieser noch gut als Base charakterisirte Körper schön krystallisirte Salze. — Durch Einwirkung von Salpetersäure auf *Dimethylxylidin* nach der Methode von A. W. HOFMANN und C. A. MARTIUS dargestellt, erhielt man zwei prachtvolle Nitrokörper. *Dinitro-Dimethylanilin*, $[C_6H_3(NO_2)_2](CH_3)_2\}N$. Gelbliche, wohl ausgebildete rhombische Blättchen, welche beim Erhitzen verpuffen. Schmelzp. 105°. — *Trinitro-Dimethylanilin*, $[C_6H_2(NO_2)_3](CH_3)_2\}N$. Entsteht aus dem vorhergehenden durch längeres Kochen mit rauchender Salpetersäure, bildet gelbe, perlmutterglänzende Schüppchen. Schmelzp. 115°. (Ber. Chem. Ges. **5**. 878.)

Greville Williams theilt mit, dass er bei der Einwirkung von *Wasser und hoch gespanntem Dampfe auf Holz* ausser einer öligen Flüssigkeit, welche sich wie Terpentinöl verhielt, *Furfurol* erhalten habe. STENHOUSE erhielt Furfurol bei der Destillation von Sägespähnen mit verdünnter Schwefelsäure. Die Entstehung dieser Substanz unter der alleinigen Einwirkung überhitzten Wassers ist neu und jedenfalls in Bezug auf das Abkommen derselben beachtenswerth. (Chem. N. **26**. 231.)

A. de Aguiar, Ueber *Nitronaphtaline*. Fortsetzung (vergl. C.-Bl. 1872. 388). *α-Dinitronaphtalin*, dessen Schmelzpunkt bei 216° C. liegt, wurde mit rother rauchender Salpetersäure von 45° B. behandelt. Unter den Producten wurde α-Trinitronaphtalin und α-Tetranaphtalin erhalten; jenes ist das Hauptproduct. Ausserdem wurde *Nitrophtalsäure*, $C_6H_3(NO_2)(COOH)_2$, erhalten. Die Krystalle derselben wurden von **Costa** gemessen. Hieran knüpft Vf. einige Mittheilungen über das Verhalten der Nitronaphtaline und die Veränderung ihres Aussehens aus verschiedenen Lösungsmitteln. (Berl. Ber. **5**. 897.)

G. A. Barbaglia und **Aug. Kekulé**, Ueber die Einwirkung von *Phosphorsuperchlorid auf Sulphonsäuren*. Bei Einwirkung gleicher Moleküle von Phosphorsuperchlorid auf benzolsulphos. Kali wird fast nur Benzolsulphochlorid, hingegen bei Anwendung von überschüssigem Phosphorchlorid daneben auch noch Thionylchlorid und Monochlorbenzol gebildet. Daraus folgt, dass das Benzolsulphochlorid von dem Phosphorsuperchlorid glatt nach der Gleichung $C_6H_5.SO_2Cl + PCl_5 = C_6H_5Cl + SOCl_2 + POCl_3$ zersetzt wird. — Die Versuche mit *phenolparasulphosaurem Kali* sind noch nicht völlig beendigt, haben aber doch schon zu interessanten Resultaten geführt. Man erhielt jedes Mal, namentlich gegen das Ende der Operation, viel schweflige Säure; aus dem Destillate konnten Thionylchlorid, Phosphoroxychlorid, Dichlorbenzol und ausserdem noch eine bei 264—266° siedende, ölige Flüssigkeit gewonnen worden, die in verschlossenen Gefässen flüssig blieb, dagegen krystallinisch erstarrte, wenn sie in kleineren Mengen der Luft ausgesetzt wurde. Löst man dieses Oel in Wasser, und dampft die Lösung ein, so bleibt ein krystallinisch erstarrender Syrup. Die zwischen Papier ausgepressten Krystalle riechen phenolartig; sie schmelzen bei 80—81° und sind in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Die wässerige Lösung besitzt stark saure Reaction und erzeugt krystallisirbare Salze. Der ölartige Körper ist bis jetzt nicht analysirt werden; die daraus gewonnenen Krystalle und die aus der wässrigen Lösung bereiteten Salze enthalten keinen Schwefel, dagegen Chlor und Phosphorsäure. Obgleich die zur Analyse verwendete Substanz nicht völlig rein war, so lässt doch die Bestimmung aller Bestandtheile keinen Zweifel darüber, dass den Krystallen die Formel: $PO_4(C_6H_4Cl)H_2$ zukommt. Diese Formel wird überdies durch eine Bariumbestimmung des krystallisirten Barytsalzes bestätigt: $PO_4(C_6H_4Cl)Ba$. Aus diesen Bestimmungen ergiebt sich, dass auch die Sulphogruppe der Phenolsulphons. durch Phosphorsuperchlorid unter Bildung von Thionylchlorid zerlegt wird, und das Chlor an ihre Stelle tritt. Einigermaassen auffallend ist die Bildung des sauren Phosphorsäureäthers des Monochlorphenols. Es ergiebt sich daraus, dass aus der Phenolsulphosäure: $C_6H_4(SO_3H)(OH)$ zunächst das Sulphochlorid gebildet wird: $C_6H_4(SO_2Cl)(OH)$, dass aber dann nicht etwa, wie man wohl hätte erwarten können, das Hydroxyl durch Chlor ersetzt wird, wodurch Monochlorbenzolsulphochlorid entstanden wäre: $C_6H_4(SO_2Cl)Cl$, sondern dass vielmehr in erster Linie die Sulphochlorid-Gruppe Zersetzung erleidet. So entsteht Monochlorphenol: $C_6H_4.Cl(OH)$, von welchem ein Theil durch Phosphorsuperchlorid dann Dichlorbenzol erzeugt: $C_6H_4.Cl.Cl$, während ein anderer von dem Phosphoroxychlorid angegriffen wird, und so den sauren Phosphorsäureäther des Monochlorphenols liefert: $C_6H_4.Cl.[O.PO.(OH)_2]$. — Schwer zu deuten bleibt immer noch die Zersetzung der Sulphochloride durch Phosphorsuperchlorid. Wenn aus einer Sulphosäure bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid ein Sulphochlorid entsteht, so wird dabei, wie bei allen ähnlichen Reactionen, der an Wasserstoff gebundene Sauerstoff gegen Chlor ausgetauscht, es löst sich Salzsäure los und entsteht Phosphorchlorid, z. B.:

$$C_6H_5—S—O—O—O—H \text{ mit } PCl_2Cl_3$$
$$\text{liefert: } C_6H_5—S—O—O—Cl \mid Cl—H \text{ u. } POCl_3.$$

Da aus dem Chlorid der Sulphonsäure bei weiterer Einwirkung von Phosphorchlorid, unter Loslösen des offenbar an Kohlenstoff gebundenen Schwefels, ein Chlorsubstitutionsproduct gebildet wird, so muss man annehmen, es werde jetzt der Schwefel gegen zwei Chloratome ausgetauscht:

giebt: $C_6H_5-S-\Theta-O-Cl$ mit PCl_2Cl_3
$C_6H_5-Cl \mid Cl-\Theta-\Theta-Cl$ u. $PSCl_3$.

Dabei müsste, neben dem Chlorsubstitutionsproducte, Phosphorsulphochlorid und das noch unbekannte Chloroxyd: Θ_2Cl_2 gebildet werden, die sich dann weiter in Thionylchlorid: $S\Theta Cl_2$ und Phosphoroxychlorid umsetzen müssten. (Ber. Chem. Ges. **5**. 875.)

A. Michaelis sucht den Vorgang einfacher durch eine von ihm früher gemachte Beobachtung zu erklären. Das Sulphurylchlorid $S\Theta_2Cl_2$ wird nämlich wie viele andere derartige Verbindungen durch Phosphorchlorür sofort reducirt, indem sich Thionylchlorür und Phosphoroxychlorid bilden: $S\Theta_2Cl_2 + PCl_3 = S\Theta Cl_2 + PCl_3\Theta$. Ferner ist es nach einer Angabe von Otto (Kekulé, Lehrb. d. org. Chem. **3**. 198) wahrscheinlich, dass Benzolsulphochlorid durch Chlor im Sonnenlicht in Chlorbenzol und Sulphurylchlorid gespalten wird. Vf. glaubt nun, dass eine solche Zersetzung auch ebenso gut in hoher Temperatur durch Chlor bewirkt werden kann. Barbaglia u. Kekulé haben aber Phosphorsuperchlorid bei 200—210° auf Benzolsulphonchlorid einwirken lassen; bei dieser Temperatur ist der grösste Theil des Phosphorsuperchlorids in Phosphorchlorür und freies Chlor zerfallen, so dass durch dieses $C_6H_5Cl + S\Theta_2Cl_2$ gebildet werden kann. (Dass Phosphorsuperchlorid vielfach so wirkt, ist bekannt, so hat man z. B. die ganz analoge Umsetzung:

$$C_6H_5.S\Theta_2.C_6H_5 + Cl_2 = C_6H_5.S\Theta_2Cl + C_6H_5Cl\cdot$$
$$C_6H_5.S\Theta_2.C_6H_5 + PCl_5 = C_6H_5.S\Theta_2Cl + C_6H_5Cl + PCl_3$$

Vielleicht entstehen auch bei der Zersetzung des Sulphonchlorids durch Chlor in höherer Temperatur, statt $S\Theta Cl_2$ dessen Componenten $S\Theta_2$ u. Cl_2, was jedoch an den schliesslichen Endproducten nichts ändern würde.) Indem nun letzteres sofort durch das Phosphorchlorür in Thionylchlorür übergeht, erhält man schliesslich die von Barbaglia u. Kekulé beobachteten Producte. Die Zersetzung wurde also in den beiden Phasen

$$C_6H_5S\Theta_2Cl + Cl_2 = C_6H_5Cl + S\Theta_2Cl_2$$
$$S\Theta_2Cl_2 + PCl_3 = S\Theta Cl_2 + PCl_3\Theta$$

vor sich gehen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 919.)

7. Analytische Chemie.

F. Jean, *Prüfung der Seifen.* Zur Auffindung eines Zusatzes von Fichtenharz (Colophonium) in der Seife erscheinen dem Vf. die in den Lehrbüchern vorgeschlagenen Methoden ungenügend. Er hat deshalb das Verhalten des Fichtenharzes gegen Alkalien genauer untersucht. Das Harz wurde mit Natronlauge in einem Papinian-Topf unter einem Drucke von 3 Atmosphären gekocht, wodurch es sich rasch verseifte. Mit 100 Grm. Harz und 200 C.-C. Natronlauge von 15° B. wurde schon nach halbstündigem Kochen die vollständige Verseifung erreicht. Das Product bestand aus einem unlöslichen Resinate A und einem löslichen Resinate B. 100 Grm. Harz gaben 135 Grm. von A und 75 C.-C. von B. Das Resinat A wurde getrennt und mit Natronlauge von 5° B. gewaschen; es ähnelte einer Seife von gelatinöser Consistenz und brauner Farbe. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, in heissem Wasser und Alkohol sowie in Terpentinöl löslich. Die Analyse ergab einen Gehalt von 54 p. c. gelblich braun gefärbten Harzes, 3,1 p. c. Natron und 49,2 p. c. Wasser. Die wässrige Lösung des Resinates A, sorgfältig von jedem Ueberschusse von Alkali befreit, zeigte folgende Reactionen: Chlornatrium, Chlorbarium, zweifachkohlens. Natron, essigs. Blei, schwefels. Magnesia, schwefels. Natron, Chlorkalium, Kaliumeisencyanür geben Niederschläge; Aetznatronlösung scheidet das Resinat aus der wässrigen Lösung ab; schwefels. Kali, Kaliumeisencyanid, neutrales borsaures Natron und phosphors. Natron geben keine Niederschläge. Das Bariumresinat ist in Aether löslich. Das Natriumresinat giebt auf Zusatz einer Säure eine milchige Flüssigkeit, in welcher Harzflocken schwimmen; erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden, so erhält man das Harz A. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Terpentinöl. Die alkoholische Lösung giebt Niederschläge mit alkoholischen Lösungen von essigs. Blei und essigs. Kupfer; sie trübt sich auf Zusatz von Wasser, welche Trübung indess durch Ammoniak zum Verschwinden gebracht werden kann. — Das Resinat B ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Terpentinöl und Aether; es enthält 16 p. c. Natron. Chlornatrium und Chlorbarium geben Niederschläge mit der wässrigen Lösung dieses Resinates; schwefels. Natron und Kali, Kaliumeisencyanür und -cyanid, Chlorkalium und Aetznatron geben keine Niederschläge, während die durch Chlorbarium erzielte Fällung unvollständig und im Aether löslich ist. Das freie Harz B erhält man aus dem Resinate durch Zusatz einer Säure, in Form einer bröcklichen, braun gefärbten, in Alkohol löslichen, in Terpentinöl und Aether unlöslichen Substanz; die alkoholische Lösung reagirt sauer. Die wässrige Flüssigkeit, aus welcher das Harz B abgeschieden worden war, wurde mit Natron neutralisirt und hinterliess beim Abdampfen einen Rückstand, der nach der Behandlung mit Alkohol eine schellackähnliche

Substanz von schwach saurer Reaction hinterliess. Dieser Körper C ist in Wasser löslich, reducirt Fehling'sche Flüssigkeit und schlägt salpeters. Silber und schwefels. Kupfer nieder. Nach dem Ergebniss dieser Untersuchungen verfährt Vf. zur Untersuchung einer mit Harz verfälschten Seife folgendermassen: Man löst 10 Grm. der Seife in 100 C.-C. dest. Wasser, versetzt mit einem geringen Ueberschusse von conc. Natronlauge, wodurch die Seife der fetten Säuren und das Resinat A niedergeschlagen werden. Beide trennt man von dem gelöst bleibenden Resinat B, versetzt die alkalische Lösung des letzteren mit verd. Schwefels., kocht und sammelt auf einem gewogenen Filter das abgeschiedene Harz B. Die saure Lösung hiervon wird sorgfältig mit Natronlauge neutralisirt und zur Trockne verdampft; der Rückstand wird mit Alkohol behandelt, welcher das schwefels. Natron ungelöst lässt, und die alkoholische Lösung schliesslich eingedampft und gewogen; dieser Eindampfungsrückstand besteht aus der oben erwähnten harzigen Substanz C, vermischt mit etwas Glycerin. Der zuerst erhaltene Niederschlag, bestehend aus dem Resinate A und der Seife der fetten Säuren, wird in siedendem Wasser gelöst und durch einen geringen Ueberschuss von Chlorbarium zersetzt, wodurch sich Bariumresinat und Barytseife abscheidet. Beide werden abfiltrirt, ausgewaschen, bei 100° getrocknet und darauf mit Aether behandelt, welcher das Bariumresinat löst, während er die Barytseife ungelöst zurücklässt. Die ätherische Lösung dampft man zur Trockne, löst den Niederschlag in siedendem Wasser und zersetzt ihn durch Schwefels., wodurch man das Harz A in freiem Zustande erhält. Man sammelt es auf demselben Filter, auf welchem man das Harz B abgeschieden hatte. Die in dem Wasser suspendirte Barytseife wird durch Sieden zersetzt und die dadurch abgeschiedenen fetten Säuren gesammelt und gewogen. (Chem. N. **26**. 207.)

8. Technische Chemie.

H. A. Smith, *Arsengehalt der Producte in der Soda- und Schwefelsäurefabrication* und Mittel zur Beseitigung desselben. (Philosoph. Magaz. [4] **44**. 370.)

C. W. Siemens' *selbströstender Eisenhohofen.* Die Erfindung bezweckt das Vorwärmen und Rösten von Erzen und Zuschlägen im oberen Theile des Hohofens durch Einführung von Luftströmen unterhalb der Gicht. Für gewisse Fälle ist die vereinigte Wirkung von Wind und Dampf in Aussicht genommen, um in dieser Weise kräftiger auf den Schwefel und Phosphor in den Eisenerzen zu wirken. (Pol. J. **206**. 182.)

Fr. Wimmer spricht über Verarbeitung *titanhaltiger Eisenerze.* Nach **Sterry Hunt** kann Eisensand, der etwa 16 p. c. Titansäure enthält, mit Erfolg im Frischfeuer behandelt werden und liefert ein ganz vortreffliches Schmiedeeisen, wie es bei Molson in Moisie der Fall ist. Etwas Anderes ist es aber, grosse Massen von titanhaltigen Eisenerzen im Hohofen zu verschmelzen, um Roheisen zu produciren. Viele derartige Versuche mit solchen Erzen sind in Norwegen gemacht, wo sie sehr häufig vorkommen, und die Resultate derselben sind nachstehende gewesen: Eisenerze werden mit dem zunehmenden Verhältnisse ihres Gehaltes an Titansäure schwieriger schmelzbar, und erfordern, wenn dieser bedeutend wird, destomehr Flussmittel und Brennstoff, weshalb sie in einem Lande, wo titanfreie Erze hinreichend zu beschaffen sind, nicht als vortheilhaft zur Verschmelzung angesehen werden können. Es wurde gefunden, dass, wenn die Erze nicht über 8 p. c. Titansäure enthielten, ihre Verschmelzung mit Vortheil geschah, dass aber Erze, die eine grössere Quantität enthielten, nur im Gemenge mit anderen Erzen, und zwar in solchem Verhältnisse gemengt, um den obigen Procentsatz an Titansäure in der Beschickung zu erreichen, vortheilhaft verschmolzen werden konnten. Es sind jedoch auch in England Erze, die 50 p. c. hielten, verschmolzen und es wurden zu einer Ton Eisen 2½ Tons Erz, 2 Tons Kohlen und 25 Ctr. Basalt und Kalkstein als Flussmittel verbraucht. Das erfolgte Metall, wie behauptet wurde, war von ganz vorzüglicher Qualität, wie es ja gewöhnlich, wenn auch nicht immer, der Fall ist, wenn titanhaltige Erze verschmolzen werden. Solche Erze sind natürlicherweise arm an Eisen; so halten z. B. die titanhaltigen Eisenerze oder Ilmenite von Canada an 40—48 p. c. Titans., aber nur 35—40 p. c. metallisches Eisen, während die reichen Erze von Hull, Lake Champlain und Lake Superior an 55—65 p. c. Eisen enthalten. Könnten jene daher nicht anders, als mit einem so grossen Kohlenaufwande, wie oben erwähnt ist, verschmolzen werden, so würde ihre Benutzung in vortheilhafter Weise wegen der hohen Selbstkosten zweifelhaft erscheinen.

Das Eisen- und Stahlinstitut in England, welches eine Vereinigung der grossen Eisenwerkbesitzer des Königreichs ist, veröffentlicht in der Nummer vom letzten August des Quarterly-Journal aus dem Berichte des Secretairs **David Forbes** über diesen Gegenstand Folgendes: Die Erfahrung der Eisenhüttenbesitzer in Schweden, Finnland und Norwegen, wo Titaneisenerze in ganz ausserordentlich grossen Ablagerungen vorkommen, und wo sie im letzten Jahrhundert zum Einschmelzen benutzt worden sind (wenn nicht schon früher), hat sich ungeachtet der guten Qualität des Eisens, welches aus jenen Erzen erzeugt wurde, dahin festgestellt: dass sie in der Regel da nicht mit Vortheil verschmolzen werden können, wo das Brennmaterial theuer ist, indem sie viel schwerer schmelzbar erscheinen, folglich

auch mehr Brennmaterial erfordern, um reducirt zu werden, als diejenigen Eisenerze, welche frei von Titangehalt sind, oder doch nur eine geringe Quantität davon enthalten. Aus diesem Grunde werden daher diese Erze nicht allein verschmolzen, sondern zur Benutzung auf Eisen, mit anderen, weniger schwierig zu schmelzenden Erzen vermischt, mithin nur zu verhältnissmässig geringem Theile verbraucht. Die Versuche, welche von mehreren englischen Gesellschaften gemacht worden sind, Norwegische Erze (Ilmenit) einzuführen, da sie in Norwegen an der südlichen Küste in ganz enormen Quantitäten vorkommen, haben, kaufmännisch gesprochen, Fiasko gemacht; auch haben sich die Compagnien nicht geeinigt in Bezug auf New-Zealand titanhaltige Eisenerze, obgleich sie besseren Erfolg versprechen. (B.- u. Hüttenm.-Z. **31.** 417.)

E. Schulze u. **Märker**, Ueber die *Umwandlungsproducte der Stärke* bei Behandlung mit Malzauszug. In einer grösseren Arbeit über den *Brennereiprocess* (Journal f. Landwirthschaft, 1872. 52) haben die Vff. nachgewiesen, dass das Ferment des Malzauszuges, die Diastase, nicht wie verdünnte Schwefelsäure die Gesammtmenge des Stärkemehles in Traubenzucker umzuwandeln vermag, sondern unter den günstigsten Umständen und bei grossem Ueberschusse des Fermentes nur etwa die Hälfte der theoretisch geforderten Menge von Traubenzucker erzeugt. So erhielten sie mit wenig Malz 48,9 p. c. Zucker von dem angewandten trocknen Stärkemehle, und bei allmäliger Steigerung der verwendeten Menge von Malzaufguss 51,7 51,7 51,3 und 51,0 p. c. Es war also auch bei Anwendung eines sehr grossen Ueberschusses von Diastase (Extract von 10 Grm. Malz auf 1 Grm. Stärke) nicht möglich gewesen, die Stärke vollständig in Zucker überzuführen, und es hatte sich eine constante Menge von Zucker aus der Stärke gebildet, welche dem Verhältnisse von 1 Aeq. Zucker zu 1 Aeq. Dextrin sehr annähernd entspricht. Es ist daher anzunehmen, dass die Einwirkung der Diastase in der Bildung einer constanten Verbindung von Zucker und Dextrin besteht, und dass aus diesem Grunde die Zuckerbestimmungsmethode mit Malzextract principiell zu falschen Resultaten führen muss. Man hat sich also die Reaction, welche die Diastase auf das Stärkemehl ausübt, so zu denken:

$$\underset{\text{Stärke}}{2\,C_6H_{10}O_5} + H_2O = \underset{\text{Dextrin}}{C_6H_{10}O_5} + \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6}$$

(Polyt. J. **206.** 245.)

W. Schultze, Ueber die *fabrikmässige Entfuselung des Rohspiritus durch Holzkohle.* (Polyt. J. **206.** 211.)

C. Puscher, Einfaches Verfahren, *Raps-, Mohn- und Leinöl zu bleichen.* Vermischt man 100 Kilo von diesen Oelen innig mit einer Mischung aus gleichen Gewichtstheilen 96 p. c. Alkohols und englischer Schwefels., so tritt nicht, wie bei der alleinigen Anwendung von Schwefelsäure, eine theilweise Verharzung der Oele ein, sondern die Aetherschwefelsäure vermischt sich ganz gleichmässig mit denselben. Die bald entstehende grüne Trübung schwärzt sich später, und nach 24—48 Stunden Ruhe hat sich ein geringer schwarzer Bodensatz abgelagert. Mohn- und Rapsöl sind nun wasserhell geworden, Leinöl jedoch zeigt in dicken Schichten noch eine gelbliche Färbung. Die vom Bodensatze abgezogenen Oele werden nun noch, damit die Spuren von Schwefelsäure entfernt werden, mit einigen Litern heissen Wassers tüchtig geschüttelt und dann der Ruhe überlassen. (Bayr. Ind. u. Gew.-Bl. 1872. 242.)

E. C. Stanford, Ueber die Einwirkung von *Kohle auf stickstoffhaltige organische Substanzen.* Vf. empfahl im Jahre 1869 zur Desodorisirung von Excrementen und Abfallstoffen der verschiedensten Art, dieselben mit Kohle zu mischen, zu trocknen und zu destilliren, wodurch man den sämmtlichen Stickstoff in Form von Ammoniak erhalte. Es waren Versuche ausgeführt worden, um die Richtigkeit der Behauptung zu prüfen, dass stickstoffhaltige Substanzen in Berührung mit Kohle unter Verwandlung des Stickstoffes in Salpeters. oxydirt werden. Man mischte Excremente und animalische Abfälle mit verschiedenen Arten von Kohle und prüfte zu verschiedenen Zeiten während der Dauer von 21 Monaten, ob sich Salpetersäure in der Masse fände, allein immer mit negativen Resultaten. Demnach wirkt die Kohle nur als Trocknungs- und Desodorisirungsmittel (nicht durch ihren absorbirten Sauerstoff als Oxydationsmittel) und eignet sich in allen den Fällen, wo man stickstoffhaltige Substanzen ohne Stickstoffverlust durch Oxydation oder Fäulniss aufbewahren will. (Chem. N. **26.** 237.)

E. Jacobsen fügt den durch Aguiar u. Baeyer (C.-Bl. 1871. 265) und Wartha (1871. 372) bekannt gewordenen *Auflösungsmitteln für Indigo* noch folgende hinzu: Ricinusöl, Aceton, Chloralhydrat, Campher, Terpentinöl, Copaivabalsam, Cedernöl (das Oel von Virgin.), Amylalkohol, Lavendelöl, weisses Bienenwachs und Carnaubawachs. Je höher der Siedepunkt des Lösungsmittels, desto röther erscheint die Lösung; Körper wie Aceton, Amylalkohol und Chloralhydrat geben ein reines Blau. Ricinusöl u. s. w. Violetblau, und die verschiedenen Arten von Wachs eine purpurrothe Lösung. (Chem. N. **26.** 234.)

Elbert Anderson, Die *Rectification des Negativ-Silberbades.* Durch das fortgesetzte Silbern von Platten sättigt sich das Silberbad allmälig mit Jod- und Bromsilber; es sammelt

sich darin eine grosse Menge von fremden Stoffen, wie Alkohol, Aether, Staub, die salpeters. Salze der Basen der Jodirung, Säure (durch das freie Jod im Collodion), Schmutz (durch ungenügend gereinigte Glasplatten), Eiweiss (wenn man dies als Unterlage verwendet) etc. Deshalb geräth das Bad mit der Zeit in Unordnung. Die Veränderung beginnt, wenn auch unmerkbar, schon mit der ersten in das Bad getauchten Platte, und wird immer grösser. Gewöhnlich entdeckt man sie zuerst, wenn der Entwickler nicht mehr glatt ausfliesst. Dies kommt von der Ansammlung von Alkohol und Aether aus dem Bade. Es giebt zwei Wege, diesem Uebel zu steuern; indem man dem Entwickler soviel Alkohol zusetzt, dass er gut fliesst, oder indem man das Bad in einer Abdampfschale erhitzt, bis es zum Dampfen kommt. Wenn es zehn Minuten gedampft hat, wird die grösste Menge des Alkohols und Aethers ausgetrieben sein. Bevor die Lösung kalt geworden, setzt man so viel reines Wasser hinzu, dass sie nicht stärker ist als 1 : 16, und filtrirt sie, während sie noch warm ist. Das nächste Zeichen der Veränderung des Silberbades ist das Bestreben des Negativs, sich beim Entwickeln zu verschleiern. Schleier entsteht durch mancherlei Ursachen, und diese aufzufinden ist von Wichtigkeit. Man kann ihn in zwei Classen theilen, nämlich in chemischen Schleier, der aus Unreinheit der Chemikalien entsteht, und in „mechanischen Schleier", welcher durch Licht, das an der verkehrten Stelle wirkt, durch unreine Cassetten, unreine Platten u. s. w. entsteht. Von der ersten Classe von Schleiern giebt es vier Arten, die sich deutlich von einander unterscheiden. Der chemische Schleier ist allgemein, das ganze Bild ist in Lichtern wie in Schatten damit bedeckt, zuweilen so stark, dass es vollständig verschwindet. Der Schleier kann von der feuchten Platte mit einem Bausch nasser Baumwolle, auch mit dem nassen Finger abgewischt werden und hinterlässt ein klares Bild, er liegt also oben auf der Collodionschicht. Der Fehler kann am Silberbade, am Collodion, am Entwickler, an der Fixirlösung oder an der Manipulation liegen. Um dies zu ergründen, verfahre man wie folgt: Wenn die Chemikalien bis dahin gut gearbeitet haben, und wenn man mit denselben Lösungen und Apparaten, demselben Licht, derselben Zeit u. s. w. operirt, und der Schleier ist nur gering, so versuche man eine andere Platte im anderen Silberbade. Wird das Bild ganz klar, so ist der Schleier wahrscheinlich durch Staub oder mechanische Verunreinigungen hervorgebracht. Man filtrirt das Bad und versucht, ob es sauer ist. Wenn es sauer ist, versucht man mit dem Silbermesser seinen Gehalt. Ist die Lösung schwächer als 1 : 16, so dampft man sie auf diese Concentration ein. Ist sie nicht sauer, so setzt man einige Tropfen Salpetersäure hinzu. Arbeitet alsdann das Bad eine ziemliche Zeit lang gut, so kann man es zum zweiten und zum dritten Male in gleicher Weise behandeln. Wenn es aber dann doch noch schleiert, so dass das Bild beim Aufgiessen des Entwicklers sichtbar wird, und sofort unter einem dichten Schleier verschwindet, so ist das Bad mit organischen Substanzen überladen, die sich weder durch Filtriren noch durch Kochen entfernen lassen. — Die anderen Ursachen des chemischen Schleiers sind zu lange und kurze Belichtung, und zu grelles Licht im Objectiv. Ist die Platte zu lange belichtet, so wirkt der Entwickler so rasch, dass man die Platte gar nicht rasch genug abwaschen kann, bevor sie vollständig verschleiert ist. War die Platte nicht lange genug belichtet, so ist die Anziehungskraft der Lichter so gering, dass das Silber auch auf die Schatten niederfällt. Im ersten Falle ist das Negativ dünn und flau, im zweiten Falle ist es dünn und zeigt grosse Contraste zwischen Licht und Schatten, ist verschleiert und die Details der Schatten fehlen.

Auch der mechanische Schleier zeigt sich in vier Varietäten. Er ist selten allgemein, meist unregelmässig, und entsteht dadurch, dass durch Löcher oder Risse in der Cassette oder Camera Licht auf die Platte fällt, durch unreine Platten, wenn die Platte zwischen Belichtung und Entwickelung zu lange gestanden hat, oder umgekehrt. Vom chemischen Schleier unterscheidet er sich dadurch, dass er nicht allgemein ist, und dass er sich nicht von der Collodionschicht abwischen lässt. Man reinige die Platten vorsichtig, nehme reines Albumin, und hüte sich vor schmutzigen Cassetten und vor schmutzigen Fingern. Wenn die Zeit heranrückt, dass das Bad von organischen Verunreinigungen befreit werden muss, wird man zugleich sich auch um die durch Jodsilberüberschuss verursachten Punkte zu bekümmern haben. Durchsichtige Punkte, die von Staub herrühren, sind mristens gross, von unregelmässiger Form und unregelmässig auf der Platte vertheilt; die durch Ueberjodirung entstehenden sind äusserst klein, von regelmässiger Krystallform und zu Tausenden gleichmässig über die Platte vertheilt. Man sieht sie schon deutlich, wenn die Platte aus dem Bade oder wenn sie aus der Cassette genommen wird; sie bedecken die Schicht wie feiner Sand und haften sehr fest daran; wenn sie sich beim Fixiren auflösen, hinterlassen sie tausende von kleinen Löchern. In einem guten Silberbade von fast 5 Litern lassen sich hundert Platten von 10 $\times$ 8 Zoll silbern, bevor Ueberjodirung eintritt. Enthält das Bad noch nicht viel organische Substanz, so kann man es in folgender Weise reguliren: Man setzt tropfenweise eine Auflösung von 1 Thl übermangans. Kali in 48 Thln. Wasser unter kräftigem Umrühren zu, bis die Tropfen nicht mehr farblos werden, sondern das Bad hell violet färben. Ein geringer Ueberschuss ist nicht schädlich. Das Bad wird sodann gut geschüttelt und in die Sonne gestellt. Wurde zuviel übermangans. Kali zugesetzt, so tritt

Verschleierung ein, und man muss alsdann das Bad mit Salpeters. schwach ansäuern. Nachdem man das Silberbad in das Wasser gegossen, muss man es tüchtig schütteln, und durch doppelt genommenes Fliesspapier filtriren, und zwar so oft, bis es ganz klar und durchaus nicht mehr milchig ist. Das Jodsilber bleibt im Filter als eine gelbe, schwefelähnliche Masse zurück. Die schwache Silberlösung enthält nun immer noch Jodsilber, aber nur so viel, wie wirklich erforderlich ist. Die Flüssigkeit wird nun in einer Abdampfschale erwärmt, bis sie dampft. Dann wirft man ein Stück blaues Lackmuspapier hinein. Dies wird sich durch die Säure des Bades röthen. Man mischt einen Theil flüssiges Ammoniak mit 5 Thln. Wasser und setzt an dieser Mischung tropfenweise so viel zu, bis das Lackmuspapier anfängt, wieder blau zu werden. Der beim Zusatze des Ammoniaks entstehende braune Niederschlag (Silberoxyd) muss durch Umrühren erst wieder in Lösung gebracht werden. Sodann wird die Lösung weiter eingedampft, bis sie am Silbermesser einen Gehalt von 1 : 16 zeigt. Inzwischen hat sich der Aether und Alkohol verflüchtigt, die Säure ist durch das Ammoniak neutralisirt, und die organische Substanz hat sich als schwarzes Pulver ausgeschieden, das coagulirte Eiweiss sammelt sich an der Oberfläche als dicker metallischer Schaum. Nach dem Kaltwerden wird die Flüssigkeit gut filtrirt, und darauf mit chemisch reiner Salpetersäure angesäuert. Dies Ansäuren muss erst nach erfolgter Filtration vorgenommen werden, weil die Salpetersäure sonst wieder organische Substanz lösen und so wieder in das Bad bringen würde. Die Ausscheidung der organischen Substanz wird durch das Ammoniak begünstigt. Man präparirt nun in dem Bade eine Platte. Wenn sich dieselbe gut entwickelt, ist das Bad in Ordnung. Kommt aber das Bild sehr rasch und nimmt es in den Lichtern eine grosse Dichtigkeit an, während die Details ausbleiben, so ist es nöthig, noch einige Tropfen Salpetersäure beizufügen, und das Bad tüchtig aufzurühren. Ein Bad, welches zwei bis drei Mal in dieser Weise behandelt worden ist, und sich wieder verschlechtert, muss entweder eingeschmolzen oder niedergeschlagen werden. (Phot. Arch. **13**. 216. 229.)

Fauck, Ueber *Petroleumgewinnung in Galizien.* Der ölführende Landstrich in Galizien zieht sich längs dem nördlichen und nordöstlichen Abhange der Karpathen hin, fängt in Westgalizien bei Limanowa an, ist 1—4 Meilen breit und erstreckt sich fast ohne Unterbrechung bis in die Bukowina und Moldau. Petroleum in lohnender Quantität wird in den Ortschaften Siary, Woytowa, Lipinki, Kopianka, Bobrka, Gleboki, Plowce und Boryslaw gefunden. Kleinere Quantitäten lieferten Pisargowa, Mecina, Kleczany, Librantown, Wawrska, Sekowa, Kryg und viele andere Orte. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **31**. 351 u. Polyt. J. **206**. 237.)

Stein- und Braunkohlenförderung im preussischen Staate im Jahre 1871. Im preussischen Staate waren im Jahre 1871 dem Besitzstande nach im Ganzen 446 Steinkohlengruben im Betrieb gegen 423 im Vorjahre, unter welchen sich 20 Staatswerke befanden. Die Gesammtbelegschaft aller Gruben betrug 131575 Arbeiter gegen 107782 im Vorjahre, die Gesammtproduction 519,340875 Ctr. gegen 466,324753 Ctr. im Jahre 1870, mithin 10,2 p. c. mehr, der Werth derselben 60,914635 Thlr. gegen 46,038624 Thlr. im Vorjahre, oder 24,4 p. c. mehr. Auf eine im Betrieb befindliche Grube kam durchschnittlich eine Förderung von 1,164441 Ctr. im Werthe von 136580 Thlr., mithin gegen das Jahr 1870 62018 Ctr. resp. 27742 Thlr. mehr. Die Leistung eines Arbeiters fiel von 4327 Ctr. im Jahre 1870 auf 3947 Ctr., während der Werth dieser Leistung von 427 Thlr. auf 463 Thlr. stieg. Durchschnittlich stellte sich der Werth eines Centners Steinkohle auf 3,52 Sgr. gegen 2,96 Sgr. im Vorjahre. Eine Zusammenstellung der Steinkohlenförderung im Jahre 1871 nach den verschiedenen Kohlenbecken ergiebt folgende Tabelle:

Kohlenbecken von	Arbeiter	Kohlenförderung im Ganzen Ctr.	Haldenwerth der Förderung im Ganzen Thlr.	durchschnittlich pro Grube Thlr.	Arbeiter Thlr.	Ctr. Sgr.
Oberschlesien	28087	131,144049	12,853707	102097	440	2,83
Niederschlesien	11175	39,400740	4,563008	120079	408	3,47
Wettin	193	820958	142299	142299	737	5,19
Löbejün	253	958569	133477	66738	528	4,18
der Provinz Hannover (Wealdenkohle)	2064	5,972845	786095	46240	381	3,9
Grafschaft Hohnstein	172	469356	60607	20202	352	3,87
Schaumburg ($^1/_2$)	689	1,978429	34[illegible]949	340949	495	5,17
Minden	114	109347	29176	29176	256	8.00
Ibbenbüren *	1417	4,066314	642617	321308	453	4,74
der Ruhr	62384	249,235184	29,583405	130900	474	3,56
Aachen	5572	19,923919	2,241264	117961	402	3,37
der Saar	19445	65,261165	10,038081	669202	516	4.61
Summe	131575	519,340875	60,914635	136580	463	3,52
Im Jahre 1870	107782	466,324753	46,038624	108838	427	2,96
Zu- (Ab-)nahme	23793	53,016122	14,876011	27742	36	0,56

Die Production der Braunkohlen im preussischen Staate hat sich gegen das Jahr 1870 um 15,194479 Ctr. und der Werth derselben sogar um 1,186010 Thlr. vermehrt; die durchschnittliche, jährliche Förderung pro Grube betrug 263458 Ctr. und pro Arbeiter 8159 Ctr. Die Leistung pro Arbeiter hat sich auch hier, wie beim Steinkohlenbergbau, vermindert, und zwar um 118 Ctr., während sich der Werth derselben von 391 Thlr. auf 413 Thlr. hob, und der durchschnittliche Verkaufspreis pro Ctr. von 1,42 Sgr. auf 1,52 Sgr. stieg. Im Ganzen weist die Uebersicht folgende Resultate für das Jahr 1871 auf:

Regierungs-bez. Landdrosteibezirk.	Arbeiter	Förderquantum im Ganzen Ctr.	Haldenwerth der Förderung im Ganzen Thlr.	durchschnittlich pro Grube Thlr.	Arbeiter Thlr.	Ctr. Sgr
Oppeln	16	60966	1793	1793	112	0,88
Breslau	117	366489	20695	4139	177	1,69
Liegnitz	1273	7,281863	333157	11488	262	1,37
Posen	52	197112	9953	2488	191	1,51
Bromberg	13	39648	1542	1542	119	1,17
Frankfurt a. O.	2092	17,851359	830510	8562	397	1,4
Potsdam	764	4,037408	216442	18037	283	1,6
Magdeburg	3267	36,322304	2,225551	57065	681	1,84
Merseburg	7121	64,242875	2,863593	12397	402	1,34
Minden	7	820	30	30	4	1,1
Cöln	526	2,224795	82989	2024	158	1,12
Coblenz	31	36102	962	137	31	0,8
Aachen	49	235211	5917	1479	121	0.75
Wiesbaden	589	926511	104186	5209	177	3,37
Hannover	4	7085	236	236	59	1,0
Hildesheim	8	40559	2152	2152	269	1,59
Lüneburg	16	14217	1753	1753	110	3,7
Cassel	910	3,639583	264470	9795	201	2,18
Summe	16855	137,524902	6,965931	13345	413	1.52
Im Jahre 1870	14780	122,330423	5,779921	11158	391	1,42
Zu- (Ab-)nahme	2075	15,194479	1.186010	2187	22	0,1

(Zeitschr. für B.-, Hütten- und Sal.-Wesen **20.** 26—74.)

* Hierbei ist die Grube Piesburg bei Osnabrück, deren Flötze man für die Fortsetzung der Ibbenbürener hält, mit gerechnet.

Salzproduction im preussischen Staate im Jahre 1870 und 1871.

	1870		1871	
	Fiscalische Salinen Ctr.	Privat-Salinen Ctr.	Fiscalische Salinen Ctr.	Privat-Salinen Ctr.
Weisses Salz	1,959507	1,288784	2,186891	1,406566
Kehrsalz	20			
Gewerbesalz	15024	20715	51662	10893
Viehsalz	62585	26462	75761	41396
Summe	2,037136	1,335961	2,267814	1,458855

Steinsalz wurde gefördert: in Stassfurt im Jahre 1870 911000 Ctr., 1871 966000 Ctr., in Erfurt 446569 Ctr. Fördersalz, 9421 Ctr. Krystallsalz in Stücken und 4384 Anhydrit, zusammen 460374 Ctr. (gegen 1870 mehr: 95859 Ctr.) Das Steinsalzwerk Stassfurt förderte ausserdem im Jahre 1870 2,925000 Ctr. und im Jahre 1871 3,203000 Ctr. Kalisalze, deren durchschnittlicher Gehalt an Chlorkalium etwa 16 p. c. betrug. (Zeitschr. f. B.-, Hütten- und Sal.-Wes. **20**. 120.)

Förderung von Eisen-, Zink-, Blei- und Kupfererzen im preussischen Staate im Jahre 1870 und 1871.

Erzsorten	im Jahre 1871 Ctr.	im Jahre 1870 Ctr.	Zu-(Ab-)nahme Ctr.
Raseneisenerz	1,088926	847216	241710
Brauneisenerz	23,800969	21,607982	2,192987
Spatheisenerz	12,213782	10,631549	1,582233
Thoneisenstein nebst Sphärosiderit und Oolitheisenstein	887292	951442	(64150)
Kohleneisenstein	5,613626	5,347362	266264
Rotheisenstein	11,362970	10,213190	1,149780
Gelbeisenerz	—	20937	(20937)
Magneteisenerz	196178	191384	4794
Bohnerz	3,241749	3,716946	(475197)
Summa	58,405492	53,528008	4,877484

Für die übrigen Erze stellen sich folgende Resultate heraus:

Namen der Erze	1870			1871		
	Förderung	Haldenwerth		Förderung	Haldenwerth	
	in Ctr.	im Ganzen Thlr.	pr. Ctr. Sgr.	in Ctr.	im Ganzen Thlr.	pr. Ctr. Sgr.
Zinkerze	7,271658	2,303928	9,505	6,613938	1,760983	7,988
Bleierze	1,977160	5,104512	17,45	1,845535	4,891449	19,51
Kupfererze	4,082954	1,589325	11,678	3,280289	1,789171	16,363

(Zeitschr. für B.-, Hütten- und Sal.-Wesen **20**. 74—105.)

Kleine Mittheilungen.

Anwendung der Löslichkeit der Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak zur Darstellung von wasserdichtem Papier, Dachpappe, künstlichen Holztafeln etc. Wenn man ein Papierblatt nur einen Augenblick in Kupferoxydammoniakflüssigkeit taucht, dann zwischen zwei Walzen passirt und hernach trocknet, so wird es für Wasser vollkommen undurchdringlich; es verliert in Wasser sogar bei der Siedetemperatur seinen Zusammenhang nicht. Zwei Papierblätter, auf dieselbe Weise behandelt und zusammengewalzt, haften vollständig aneinander und

bilden nur einen Körper; verfährt man auf diese Weise mit einer grösseren Anzahl von Papierblättern, so erhält man künstliche Holztafeln bis zur Dicke eines Bretes. Mit Geweben, Leinwand in Stücken, welche in der Richtung der Breite aufeinandergelegt sind, erhält man sehr dehnbare Gegenstände von grosser Cohäsionskraft; man kann auch Leinwand und Papier abwechselnd aufeinander legen, und erhält so Gegenstände, welchen bei gleicher Dicke kein Holz an Festigkeit gleich kommen kann. Um die Lösung von *Kupferoxyd in Ammoniak* (SCHWEITZER's Reagens) darzustellen, füllt man eine Flasche etwa zur Hälfte mit Ammoniakflüssigkeit von 0,880 sp. Gew., taucht einige Kupferblechstreifen hinein und verschliesst sie dann; von Zeit zu Zeit entfernt man den Stopfen aus der Flasche und schüttelt dann den Inhalt, damit er mit Luft gehörig in Berührung gebracht wird, wozu es vorzuziehen ist, den Inhalt von einer Flasche in eine andere zu giessen. Nach Verlauf von etwa 6 Wochen hat die Flüssigkeit das Maximum ihrer chemischen Wirksamkeit erreicht, und ist dann tief blau gefärbt. Bei der Darstellung des Präparates im Grossen wird dasselbe Resultat rascher durch Eintreiben von Luft mittels einer Druckpumpe erzielt. (Pol. J. **204.** 514.)

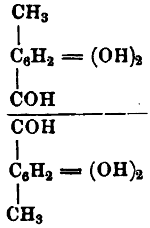
Ueber die Einwirkung des activen Sauerstoffes auf Pyrogallussäure, von H. STRUVE. Vf. zeigt, dass die Pyrogallussäure, welche sich bekanntlich bei Gegenwart von Alkalien ausserordentlich rasch dunkel färbt, unter dem Einflusse gewisser Substanzen langsame Oxydation erleidet, wobei man die Entstehung gelber Krystalle beobachtet. Zu diesen Substanzen gehört namentlich das arabische Gummi. Setzt man zu einer Gummilösung Pyrogallussäure, so löst es sich darin augenblicklich auf, die Lösung färbt sich gelb und scheidet schon nach wenigen Stunden krystallinische Nadeln aus. Dieselben sind sehr unlöslich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur, dagegen viel leichter löslich in Alkohol und in Chloroform. Unter Mithülfe von Wärme lösen sie sich weit leichter auf und hierin besitzt man ein einfaches Mittel, um die Krystalle in reinem Zustande darzustellen. Mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien, am einfachsten mit Ammoniak, färben sie sich intensiv blau, welche Farbe indess nicht lange hält, sondern nach und nach in eine grünliche und dann in eine dunkelgelbe übergeht. Zur Hervorrufung dieser blauen Farbe sind die geringsten Spuren dieses Körpers hinreichend und somit besitzt man in dieser Farbenerscheinung eine ausgezeichnet empfindliche Reaction, nicht allein um Spuren dieser Verbindung nachzuweisen, sondern um sie auch auf ihre Reinheit zu prüfen. So lange nämlich diese Verbindung noch mit Spuren von Pyrogallussäure oder mit anderen Zersetzungsproducten derselben verunreinigt ist, tritt auf Zusatz von verdünntem Ammoniak keine blaue Farbe ein, sondern eine mehr oder weniger bräunliche. Vf. erklärt die Verbindung für identisch mit dem von AIMÉ GIRARD dargestellten *Purpurogallin*, (C.-Bl. 1870. 190*). Das Verhalten des Gummis gegen Pyrogallussäure, welches dem des Blutes durchaus analog ist, veranlasst den Vf. darauf hinzuweisen, dass das Gummi ähnliche Functionen im Pflanzenkörper ausüben möge, wie das Blut im Thierkörper. — Vf. hat ferner das Verhalten des ozonisirten Terpentinöls gegen Pyrogallussäure untersucht. Nach SCHÖNBEIN soll sich in diesem Oele der freie Sauerstoff im + Zustande befinden, welcher auf die Pyrogallussäure nicht merklich einwirkt. Vf. findet indess diese Angaben unrichtig. Nach seinen Versuchen wirkt das sauerstoffhaltige Terpentinöl ebenfalls auf die Pyrogallussäure ein und bildet jedenfalls Purpurogallin, das von dem Oele aufgelöst wird, und ausserdem noch andere Producte. Ebenso wenig findet er die Angabe von SCHÖNBEIN, dass Wasserstoffsuperoxyd neben Pyrogalluss. entstehen kann, und dass sich bei der Oxydation einer mit conc. Natronlauge versetzten Pyrogallussäurelösung Wasserstoffsuperoxyd in der Flüssigkeit bilden soll, unrichtig. (Ann. Chem. Pharm. **163.** 160.)

Ueber Wasserbäder mit constantem Niveau, von J. LAWRENCE SMITH. In der Achse eines cylindrischen, 2—3 Ltr. haltenden Reservoirs von Holz oder Blech ist durch einen an der Seitenwand befestigten Arm ein senkrechtes Glasrohr festgehalten, das an seinem oberen Ende durch Gummischlauch mit der Wasserleitung verbunden, am unteren Ende auf einen Durchmesser von 1—2 Mm. verengt, glatt abgeschnitten und mit der Feile rauh abgeschliffen ist. Das Reservoir enthält ferner einen Schwimmer. Dieser besteht aus einer hohlen Kugel von dünnem Messingblech: mitten durch die Kugel geht eine gerade Messingröhre, welche mit beiden Enden aus der Kugel 3—4 Ctm. weit herausragt und etwas weiter ist als obige Glasröhre, so dass der Schwimmer, wenn die Glasröhre durch das Messingrohr gesteckt und an ihrem Halter befestigt ist, an der Glasröhre auf- und abspielt. An dem unteren Ende des Schwimmerrohres ist ein rechtwinkelig gebogener Finger angelöthet, über dessen horizontalen Theil man ein Stück Gummirohr streift. Steigt der Schwimmer bis auf eine gewisse Höhe, so presst er das Gummi gegen das untere Ende des Glasrohres und verhindert so den weiteren Wasserzufluss. An dem Reservoir sind seitlich drei kurze Röhren angesetzt: die eine, unmittelbar über dem Boden, dient zum Entleeren des Gefässes; die zweite, nahe am Boden, steht in Verbindung mit einer im ganzen Laboratorium herumgeführten Röhre, welche allen Wasserbädern das Wasser zuführt; die dritte, als Ablauf dienend, ist in solcher Höhe eingesetzt, dass das Wasser abläuft, ehe es in den Wasserbädern den höchsten Stand erreicht (Ann. Chem. Pharm. **163.** 191.)

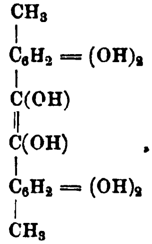
---

* An diesem Orte ist fälschlich statt Purpurogallin Pyrogallin gesetzt, was hiermit berichtigt wird.

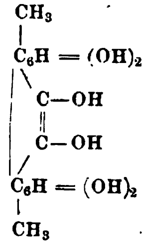
Beiträge zur Kenntniss des Cochenillefarbstoffes, von C. Liebermann und W. A. van Dorp. Ausführliche Mittheilung über den in einer vorläufigen Notiz (C.-Bl. 1871. 631) behandelten Gegenstand. Darin geben die Vff. u. a. über die Entstehung der daselbst beschriebenen Verbindungen folgendes Schema, wobei sie von einem Derivate der Methylprotokatechusäure ausgehen:



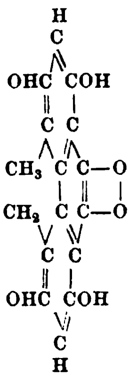
2 Mol. hypothet. Aldehyd der Methylprotokatechusäure.



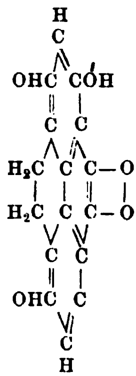
Coccinin, $C_{16}H_{16}O_6$.



Hydrochinon des Ruficarmins, $C_{16}H_{14}O_6$.



Ruficarmin, $C_{16}H_{12}O_6$.



Ruficoccin, $C_{16}H_{10}O_6$.

(Ann. Chem. Pharm. **163**. 97.)

Ueber ein neues Derivat der Styphninsäure, von J. Schreder. Nach den früheren Feststellungen über die Natur der Styphninsäure (Oxypikrinsäure, gleich Trinitroresorcin) hätte man erwarten dürfen, dass durch Behandlung derselben mit Cyankalium eine der Isopurpursäure aus der Pikrins. entsprechende Verbindung entstehen würde. Die Untersuchungen des Vf's. haben indess ein anderes Resultat ergeben. Er erhielt eine Verbindung, die er vorläufig *Resorcin-Indophan* $C_9H_4N_4O_6$ nennt. Das *Resorcin-Indophan* ist schon in kaltem Wasser leicht mit reinster blauvioletter Farbe löslich. Es ist unlöslich in Alkohol und Aether, wird aber von conc. heisser Essigs. nicht unbeträchtlich aufgenommen. Auch in kalter conc. Schwefels. ist es ohne Zersetzung löslich und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder heraus. Die kleinen metallglänzenden Nadeln zeigen unter dem Mikroskope sehr reine Formen. Die Krystalle sind wasserfrei und nehmen beim Reiben Kupferglanz an. Auf Platinblech brennen sie mit einer schwachen Verpuffung ab. Von dieser Verbindrng wurden dargestellt das *Kalisalz*, $C_9H_2K_2N_4O_6 + H_2O$; dunkle Masse mit grünem Metallglanz. Das *Natronsalz*, dem vorigen analog; und das Barytsalz. — Das Resorcin-Indophan giebt nur wenige charakteristische Zersetzungsproducte. Aus der Behandlung mit Salpetersäure geht nur ein gelber Syrup hervor, in welchem sich nach einiger Zeit Krystalle von Oxalsäure bilden. Chlorwasser entfärbt die Lösung des Resorcin-Indophans. Aether nimmt aus der erhaltenen lichtweingelben Flüssigkeit ein nach dem Verdunsten desselben harzig hinterbleibendes Product auf, welches den stehenden Geruch des Chlorpikrins zeigt. Schmelzendes Kali zerstört die Verbindung, wie es scheint, vollständig. Mit Natriumamalgam erwärmt bildet sich sofort die unlösliche Natriumverbindung, auf welche der Wasserstoff nicht einwirkt. Auch die Behandlung mit Zinn und Salzsäure führt nur zu einer schwer zu reinigenden Zinnverbindung der wie es scheint grösstentheils unveränderten Substanz. Chloracetyl ist ohne Wirkung auf Resorcin-Indophan. Endlich stellt Vf. einige Ansichten über die Constitution u. die Entstehung dieser Verbindung auf, welche er indess jetzt noch nicht für genügend begründet erklärt. (Ann. Chem. Pharm. **163**. 297.)

Ueber eine neue Nitrosäure, von H. A. Kullhem. Durch Kochen von Campher mit Salpetersäure erhält man zuerst Camphers., daraus nach längerem Kochen Camphresinsäure. Nach

noch längerem Kochen (6—10 Tage) erhielt Vf. eine Säure von der Zusammensetzung $\Theta_6H_{10}(N\Theta_2)\Theta_2$. welche er *Dinitroheptylsäure* nennt. Dieselbe löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösung in feinen weissen Blättern. Unter dem Mikroskope erscheinen die Krystalle als rhombische Tafeln, deren spitze Winkel meistentheils abgestumpft sind. In Alkohol und Aether ist die Säure leicht löslich. Bei 100° verflüchtigt sie sich nur in Spuren, aber bei 140° schon in sichtbaren Dämpfen, die sich zu glänzenden Krystallen verdichten. Bei 215° schmilzt sie unter Zersetzung. Von conc. Schwefels. wird sie bei gelindem Erhitzen aufgelöst und crystallisirt beim Erkalten wieder unverändert aus. Ihre Salze werden etwa bei 150° unter schwacher Verpuffung zersetzt. *Natriumsalz*, $\Theta_6H_9(N\Theta_2)_2Na\Theta_2 + 4H_2\Theta$, krystallisirt in grosssen, leicht löslichen, schiefen rhombischen Tafeln, deren Kanten zugeschärft sind. *Ammoniumsalz*, $\Theta_6H_9(N\Theta_2)_2(NH_4)\Theta_2$, bildet schöne dem monoklinoedrischen Systeme angehörige Krystalle. *Bariumsalz*, $\Theta_6H_9(N\Theta_2)_2Ba\Theta_2 + 2^1/_2H_2\Theta$, setzt prismatische Krystalle ab. *Calciumsalz*, $\Theta_6H_9(N\Theta_2)_2Ca\Theta_2 + 1^1/_2H_2\Theta$; zu kleinen Büscheln vereinigte feine Nadeln. *Silbersalz*, $\Theta_6H_9(N\Theta_2)_2Ag\Theta_2$; weisses krystallinisches Pulver, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich; krystallisirt aus der heissen Lösung in vier- und achtseitigen quadratischen Tafeln. (Ann. Chem. Pharm. **163**. 231.)

Ueber Tyrosin, von F. Beilstein und A. Kuhlberg, nebst einer Bemerkung von L. Barth. — Beilstein und Kuhlberg: Durch die letzten Arbeiten über Tyrosin scheint die Constitution dieses Körpers ziemlich sicher festgestellt zu sein. Die durch den Eintritt der Nitrogruppe sich steigernde Säurenatur desselben deutet die Gegenwart eines Phenolrestes darin an. Beim Behandeln mit Jodwasserstoff tritt aller Stickstoff als Ammoniak aus. Durch Schmelzen mit Kali entsteht p-Oxybenzoësäure. Dieses führt zu folgender Constitutionsformel für das Tyrosin:

$\Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}H\Theta\\ \Theta_2H_3(NH_2).\Theta\Theta_2H\end{matrix}\right.$ = *Oxyphenylamidopropionsäure*, wie sie von Barth (C.-Bl. 1869. 763) bereits vorgeschlagen wurde. Mit dieser Formel erscheint das Tyrosin als ein einfaches Ammoniakadditionsproduct der *p-Oxyzimmtsäure*:

$$\Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}H\Theta\\ \Theta_2H_2.\Theta\Theta_2H\end{matrix}\right. \qquad\qquad \Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}H\Theta\\ \Theta_2H_2(NH_3).\Theta\Theta_2H\end{matrix}\right.$$

p-Oxyzimmtsäure — Tyrosin,

und die Synthese des Tyrosins muss sich, unter Benutzung der Arbeit Glaser's, durch folgende Reactionen verwirklichen lassen:

$$\Theta_4H_4\left\{\begin{matrix}H\Theta\\ \Theta_2H_2.\Theta\Theta_2H\end{matrix}\right. + HCl\Theta = \Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}H\Theta\\ \Theta_2H_2Cl\Theta.\Theta\Theta_2H.\end{matrix}\right.$$

$$\Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}H\Theta\\ \Theta_2H_3Cl\Theta.\Theta\Theta_2H\end{matrix}\right. + H_2 = \Theta_4H_4\left\{\begin{matrix}H\Theta\\ \Theta_2H_3(H\Theta).\Theta\Theta_2H\end{matrix}\right. + HCl.$$

$$\Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}H\Theta\\ \Theta_2H_3(H\Theta).\Theta\Theta_2H\end{matrix}\right. + HCl = \Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}H\Theta\\ \Theta_2H_3Cl.\Theta\Theta_2H\end{matrix}\right. + H_2\Theta.$$

$$\Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}H\Theta\\ \Theta_2H_3Cl.\Theta\Theta_2H\end{matrix}\right. + NH_3 = \Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}H\Theta\\ \Theta_2H_3(NH_2).\Theta\Theta_2H\end{matrix}\right. + HCl$$

Tyrosin.

Man hätte demnach nur nöthig, die von Glaser (C.-Bl. 1869. 421) an der Zimmtsäure ausgeführten Umwandlungen an der p-Nitrozimmtsäure zu wiederholen und dann in bekannter Weise die Nitrogruppen gegen den Wasserrest auszutauschen.

Nitrophenyl-Chlormilchsäure, $\Theta_9H_8Cl(N\Theta_2)p\Theta_3$. Als erstes Glied in der eben angedeuteten Reaction haben die Vff. zunächst das Additionsproduct der unterchlorigen Säure an p-Nitrozimmtsäure untersucht. Genau nach Glaser's Vorgang wurden 23 Grm. p-Nitrozimmtsäure mit 25 Grm. krystallisirter Soda in 660 Grm. Wasser gelöst. Die auf 2° abgekühlte und fortwährend kalt gehaltene Lösung wurde mit Chlor gesättigt, dann 24 Stunden lang in die Kälte gestellt und hierauf mit 50 Grm. conc. Salzsäure versetzt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde rasch auf $^1/_4$ ihres Volumens eingedampft. Beim Erkalten krystallisirt eine ansehnliche Menge der Säure. Durch Ausschütteln der Mutterlauge mit Aether wurde der letzte Rest an Säure gewonnen. Zur Analyse wurde die Substanz aus Wasser umkrystallisirt. Die *p-Nitrophenol-Chlormilchsäure* krystallisirt aus Wasser in kleinen flachen, rhombischen Blättchen. Schmelzp. 165°. Sie zeichnet sich vor der Phenyl-Chlormilchs. durch geringere Löslichkeit und grössere Beständigkeit aus, doch scheint ihre Bildung schwerer zu erfolgen als diejenige der ersteren. Man hat:

$$2[\Theta_6H_4(N\Theta_2)\Theta_2H_2.\Theta\Theta_2H] + Na_2\Theta\Theta_3 + Cl_4 =$$
$$2[\Theta_6H_4(N\Theta_2).\Theta_2H_3Cl\Theta.\Theta\Theta_2H] + 2NaCl + \Theta\Theta_2.$$

Die weitere Untersuchung der oben angedeuteten Körper beschäftigt die Vff. gegenwärtig. (Ann. Chem. Pharm. **163**. 141.)

L. Barth hat in seiner, oben citirten, Untersuchung über das *Tyrosin*, gestützt auf die darin niedergelegten Resultate, das Tyrosin als eine der Parareihe angehörende Oxyphenylamidopropionsäure angesprochen und sich auf Grundlage dieser Ansicht weitere Versuche zur Synthese desselben

vorbehalten. Von derselben Folgerung ausgehend, wie BEILSTEIN u. KUHLBERG, hat er mit Benutzung der Arbeit von GLASER zunächst die Paracumarsäure (Paraoxyzimmtsäure) als Ausgangspunkt für seine Versuche gewählt. Die Reaction verläuft jedoch hier nicht so glatt, wie in dem Glaser'schen Falle. Schon die Darstellung der Oxyphenylchlormilchsäure ist mit vielen Sckwierigkeiten und grossen Verlusten verbunden und endlich scheint namentlich die Auswechselung des Chlors in der daraus zu erhaltenden Oxyphenylchlorpropionsäure gegen den Ammoniakrest nicht leicht zu gelingen. BARTH hat die Zwischenproducte noch keiner genaueren Untersuchung, namentlich auch keiner Analyse unterziehen können, aber als Endproduct erhielt er noch mit Nebenproducten verunreinigte Krystalle, welche nach ihren qualitativen Reactionen sehr wohl Tyrosin sein konnten und die namentlich die Piria'sche Tyrosinreaction in deutlichster Weise zeigten. Vf. ist nun weit entfernt davon zu glauben, dass man aus diesen Versuchen auf eine Synthese des Tyrosins schliessen dürfe, möglicherweise derivirt dasselbe gar nicht von der Paracumarsäure, wie er schon in der früher citirten Abhandlung hervorgehoben hat. Es sind eben nur vorläufige Versuche gewesen, die er bis jetzt nicht vervollständigen konnte, gehindert durch andere Arbeiten, durch Berufsgeschäfte und namentlich durch die Schwierigkeit der Beschaffung grösserer Mengen von Paracumarsäure. Zu ihrer Veröffentlichung findet er sich nur durch die obige Mittheilung von BEILSTEIN u. KUHLBERG genöthigt. (Ann. Chem. Pharm. **163**. 296.)

Technische Notizen.

Unexplodirbare leichte Petroleumöle; nach einem Berichte von C. F. CHANDLER. Zahlreiche Methoden sind patentirt worden, durch welche die leichten Petroleumöle, wie Gasoline, Naphta, Benzin etc., unexplodirbar gemacht werden sollen. Derartige angeblich unexplodirbare Oele werden unter den Namen Lignid Gas, Aurora Oil, Safety Gas, Petroline, Puroline, Anchor Oil etc. in den Handel gebracht. Die Methoden, nach denen dieselben behandelt sind, sind nicht allein unwirksam, sondern geradezu lächerlich; sie beruhen darauf, dass irgend welche Salze, Wurzeln, Rinden, Gummi etc. in das Oel gebracht werden. Nur beispielsweise mögen folgende aus der Reihe der von CHANDLER mitgetheilten Patente angeführt werden: 1. Auf 3 Gallons Naphta 2 Pfd. Lohe, 2 Pfd. Alkanna, 2 Pfd. Salz, 1 Pint Alkohol, 1 Unze Cyankalium. — 2. Auf 40 Gallons Naphta 50 Pfd. Kartoffeln, 4 Pfd. Kalk, 4 Pfd. Soda, 3 Pfd. Curcuma. — 3. Auf 40 Pfd. Gasoline 5 Pfd. Schwefel, 100 Pfd. rostiges Eisen, 1 Buschel Zwiebeln, 50 Pfd Harz, etc. Der Nachweis der Nichtexplodirbarkeit solcher Oele wird dem Käufer in sehr einfacher Weise geführt. Keines von den Petroleumproducten ist an sich explodirbar und auch die Dämpfe sind es, selbst mit Luft gemischt, nicht unter allen Umständen. Ein explodirbares Gemisch entsteht nur bei bestimmten Verhältnissen zwischen Luft und Dampf. Gleiche Volumina beider explodiren nicht; 3 Thle. Luft und 1 Thl. Dampf verpuffen bei Entzündung in einem Gefäss kräftig, 5 Thle. Luft und 1 Thl. Dampf geben einen lauten Knall; am heftigsten ist die Explosion eines Gemisches von 8—9 Thln. Luft auf 1 Thl. Dampf. Beliebig ein explodirbares Gemisch von Luft und Naphta zu erzeugen, erfordert Geschicklichkeit, und es ist daher für den Verkäufer sehr leicht, die Entstehung eines solchen zu vermeiden. Der Verkäufer schraubt das Dochtrohr der Lampe ab und zeigt, wie bei Annäherung einer Flamme die Oeldämpfe in der Lampe ruhig ohne Explosion verbrennen, oder er giesst das „Sicherheitsöl" in eine Schale und entzündet es mit gleichem Erfolge. Dagegen ist nun ganz entschieden darauf hinzuweisen, dass es nicht möglich ist, Gasoline, Naphta oder Benzin durch irgend einen Zusatz ungefährlich zu machen und dass kein Oel gefahrlos ist, das bei gewöhnlicher Lufttemperatur entzündet werden kann. (D. Ind.-Z. 1872. 376.)

Verfahren zum Versilbern animalischer, vegetabilischer und mineralischer Körper. In England betreibt man jetzt einen neuen Industriezweig, welcher die Versilberung beliebiger animalischer, vegetabilischer u. mineralischer Körper zum Gegenstand hat: 1. Gebrannter Kalk, 2 Thle.; Traubenzucker oder Honig, 5 Thle; Traubensäure (in Ermangelung derselben Gallussäure), 2 Thle.; Wasser, 650 Thle. Man filtrirt und bewahrt die Lösung in Flaschen auf, die ganz angefüllt und verschlossen sind, damit die Einwirkung der Luft möglichst verhütet werde. 2. Man löst 20 Thle. salpeters. Silperoxyd in 20 Thle. Ammoniakflüssigkeit und verdünnt die Lösung mit 650 Thln. destillirten Wassers. Im Augenblicke der Benutzung vermischt man die beiden Flüssigkeiten zu gleichen Theilen, schüttelt sorgfältig um und filtrirt. Um Seide, Wolle, Haare, Flachs und andere Faserstoffe zu versilbern, wäscht man sie sorgfältig und taucht sie dann zuerst einen Augenblick in eine gesättigte Lösung von Galluss. und darauf in eine Lösung von 20 Thln. salpeters. Silberoxyd in 1000 Thle. destillirtem Wasser. Man wiederholt diese doppelte Eintauchung, bis das schwarze Ansehen des Faserstoffes durch eine schwache Silberfarbe ersetzt ist. Man legt denselben sodann in die Mischung der oben angegebenen beiden Lösungen, bis er vollständig versilbert ist, kocht ihn mit einer Lösung von kohlens. Kali, wäscht ihn und lässt ihn trocknen. Bei Knochen, Horn, Leder, Papier und anderen ähnlichen Substanzen kann man statt dieselben einzutauchen, die Flüssigkeiten mit einem Pinsel auftragen. Stuck, Steingut etc. müssen vor dem Zusammenbringen mit den silberhaltigen Lösungen mit Stearin behandelt oder gefirnisst, oder auch,

wenn sie sehr porös sind, silicatisirt oder fluosilicatisirt werden. Gewöhnliches Glas, Krystallglas oder Porcellan reinigt man sorgfältig mit destillirtem Wasser oder Alkohol und behandelt es dann in dem Gemische der beiden oben erwähnten Lösungen, welches man in eine Schale von Steinzeug oder Guttapercha gegossen hat. Die Niederschlagung des Silbers beginnt nach einer Viertelstunde und ist nach einigen Stunden beendigt. Man wäscht die Gegenssände dann mit destillirtem Wasser, lässt sie trocknen und überzieht sie mit einem schützenden Firniss. Um die Niederschlagung des Silbers zu beschleunigen, kann man die Flüssigkeit oder die Gegenstände etwas erwärmen. Metalle werden zunächst mit Salpetersäure gereinigt, darauf mit einer Mischung von Cyankalium und Silberpulver gerieben, mit Wasser gewaschen und dann abwechselnd in die oben erwähnten Flüssigkeiten Nr. 1 u. 2 getaucht, bis sie hinreichend versilbert sind. Eisen muss vorher in eine Lösung von schwefels. Kupferoxyd getaucht werden. (Le Technologiste, 1872. 193; Pol. C.-Bl. **26.** 1159.)

Einfaches Verfahren, Raps-, Mohn- und Leinöl zu bleichen; von C. Puscher. Vermischt man 100 Kilogrm. von diesen Oelen innig mit 2 Kilogrm. einer Mischung aus gleichen Gewichtstheilen 96-procentigen Alkohols und englischer Schwefelsäure, so tritt nicht, wie bei der alleinigen Anwendung von Schwefelsäure, eine theilweise Verharzung der Oele ein, sondern die Aetherschwefelsäure vermischt sich ganz gleichmässig mit denselben. Die bald entstehende grüne Trübung schwärzt sich später, und nach 24—48 Stunden Ruhe hat sich ein geringer schwarzer Bodensatz abgelagert. Mohn- und Rapsöl sind nun wasserhell geworden, Leinöl jedoch zeigt in dicken Schichten noch eine gelbliche Färbung. Die vom Bodensatz abgezogenen Oele werden nun noch, um die Spuren von Schwefelsäure zu entfernen, mit einigen Litern heissen Wassers tüchtig geschüttelt und der Ruhe überlassen. (Bayr. Ind.- u. Ger.-Bl. 1872. 242.)

Sichtbarmachung von Steuerstempeln auf gefärbtem Kattun, von Jul. Müller. Ein grösses Kattungeschäft in Breslau hatte einen erheblichen Posten Kattun zum Färben nach Oesterreich gesandt; an der Grenze versteuert, wurde jedes Stück mit einem Stempel versehen. Kommen diese durch den Stempel gekennzeichneten Waaren zurück, so unterliegen sie selbstverständlich keiner preussischen Steuer. Die Stempel waren nun bei jedem Stücke durch das Ueberfärben völlig unsichtbar geworden, die preussische Steuerbehörde behandelte in Folge dessen die Kattune als von Oesterreich exportirte und beanspruchte Steuer. Es wurde an den Vf. die Frage gestellt, ob es nicht möglich sei, die Stempel wieder sichtbar zu machen, um auf diese Weise die Behörde von der falschen Forderung zu überzeugen. Es gelang dies in der That durch wiederholtes Behandeln der Ecken, in welche der Stempel gewöhnlich aufgedrückt wird, mit sehr verdünnter Kalilauge vollständig. Die Farbe des Kattuns wurde dadurch gelöst und weggewaschen, die schwarze Stempelfarbe trat deutlich hervor, so dass die Behörde von der Richtigkeit des Stempels überzeugt, das Geschäft vor einer doppelten Steuer bewahrt wurde. (Arch. Pharm. [3] 1. 307.)

Entfernung von Stempeln vom Papier, von Jul. Müller. Aus einem grossen Maschinen-Commissions-Geschäfte erhielt Vf. einen mit blauem Fabrikstempel versehenen, die Zeichnung der patentirten Maschen enthaltenden Preiscourant mit dem Ersuchen, den Stempel zu entfernen, da sonst natürlich die Maschine nicht von ihnen, sondern direct aus der Maschinenfabrik gekauft würde Auch dies gelang dem Vf., und zwar durch sehr behutsames Behandeln des Stempels mit Aether. Da die Stempelfarbe jedenfalls Anilinblau war, so verschwand dieselbe vollständig, ohne dass die Zeichnung irgend wie beschädigt wurde. (Arch. Pharm. [3] 1. 307.)

Kohle für die nächsten Generationen. Seit dem Tode des berühmten englischen Geologen Sir Roderick Murchison leitet Prof. Ramsay als Generaldirector die geologische Reichsanstalt (Geological Survey) zu London. Eine seiner interessantesten Untersuchungen der neuesten Zeit betrifft die Erforschung von Kohlenlagern der Zukunft. Für diejenigen, welche schon in nicht zu ferner Zeit eine Kohlennoth und arge Vertheuerung dieses Brennmateriales fürchteten, ist es gewiss wohlthuend zu erfahren, wie wenig diese Befürchtungen begründet sind. Ramsay's Untersuchungen ergeben nämlich, dass unter dem rothen Sandsteine in der permischen Formation grosse Kohlenflötze vorhanden sind, durch welche die Kohlennoth vorläufig als leerer Wahn erscheint. In South-Staffordshire und Shropshire liegen 10000 Millionen Tonnen Kohle in zugänglicher Tiefe, und unter den jetzt bearbeiteten Kohlenflötzen in Warwickshire liegen, nach Ramsay's Untersuchung, noch 1760 Mill. Tonnen Kohlen. So mag die Menschheit getrost einer nicht kohlenarmen Zukunft entgegensehen und Handel und Industrie einen noch ungeahnten Aufschwung nehmen, denn liegen auch die Flötze in grosser Tiefe, so finden sich gewiss doch geniale Geister, welche Maschinen erfinden werden, um die Production zu erleichtern. (Berggeist 1872. Nr. 91; Pol. Journ. **206.** 336.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

REGISTER.

Dritte Folge. Dritter Jahrgang. 1872.

I. Sach-Register.

Autoren-Register.

Druckfehler.

S. 2 Z. 32 v. u. st. 24,5° l. —24,5°
- 7 - 2 v. o. - Mesokamphersäure l. Mesocamphersäure.
- 7 - 2 v. o. - Amidokamphersäureanhydrid l. Amidochamphersäureanhydrid.
- 48 - 5 v. o. - Gerinnung l. Gewinnung.
- 65 - 9 v. o. - M. Regnault l. Regnault.
- 65 - 5 v. u. - 1 Liter l. 1 Aequ.
- 66 - 28 v. o. - Fave l. Favre.
- 70 - 1 v. v. - M. C. Saint-Pierre l. C. Saint-Pierre.
- 71 - 30 v. u. - M. L. Cailletet l. L. Cailletet.
- 97 - 1 v. o. - De Copet l. De Coppet.
- 114 - 31 v. o. - $\Theta_{10} H_{14} N$ l. $\Theta_{10} H_{19} N$.
- 130 - 21 v. o. - Cr. A. Wright l. C. R. A. Wright.
- 160 - 5 v. o. - Clasius l. Clausius.
- 160 - 12 v. o. - Farbenzerstreuung l. Dispersion.
- 166 - 27 v. u. - Dichlorsulphosäure l. Dichlorphenolsulphosäuren.
- 180 - 27 v. o. - Bronciren l. Bromiren.
- 143 - 4 v. o. - Primalt l. Prinvault.
- 245 - 32 v. o. - Butylglykol l. Butylenglykol.
- 247 - 8 v. o. - Larbé l. Labbé.
- 262 - 4 v. u. - zweiatomigem l. zwei Atomen.
- 295 - 15 v. o. - Wismutharze l. Wismutherze.
- 314 - 15 v. o. - Clai Grayre l. Claire Gray.

S. 343 Z. 28 v. o. st. Jodcalium l. jodsauren Kalk.
- 376 - 33 v. u. - Glykosit l. Glykosid.
- 395 Ueber das Fluorborkalium, zu ergänzen: von Stolba.
- 401 Wochenber. Z. 5. v. o. st. Jagno l. Jagn.
- 422 - 4 v. u. - T. A. Hartsen l. F. A. Hartsen.
- 423 - 28 v. u. - Gerinnung l. Gewinnung.
- 426 - 14 v. o. - H. St. Clair Glay l. H. St. Clair Gray.
- 432 - 1 v. u. - 133 l. 333.
- 449 - 8 v. o. - Shdanow l. Idanow.
- 449 - 15 v. o. - „ „
- 489 - 5 v. v. - Terpentin l. Serpentin.
- 519 - 34 v. o. - Ann. Chem. Charm. 153, 47 l. 8 Suppl. 261.
- 552 - 27 v. u. hinter Methylalkohol schalte ein: giebt.
- 532 - 2 v. u. st. Anilin mit Schw. l. Anilin gegen —.
- 535 - 4 v. u. - Untersalzbachthale l. Untersulzbachthale.
- 552 - 27 v. o. - Loire-et-Claire l. Loire-et-Cher.
- 554 - 20 v. u. hinter CBl: 1872 schalte ein: 522.
- 578 - 10 v. u. st. Entfärbungsmittel l. Entfärbungsvermögen.
- 804 - 30 v. o. - Dichlorazoxylbenzol l. Dichlorazoxybenzol.
- 830 - 2 v. o. - Dinitroheptylsäure l. Dinitrohephtylsäure.

LEIPZIG,
DRUCK VON GIESECKE & DEVRIENT.